

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 17. November 1934

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

| | Seite |
|---|-------|
| A. THIEL und G. SCHULZ-Marburg: Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde 24. Mitteilung. Zur Kenntnis des Eiweißfehlers der Indikatoren. Mit 1 Figur im Text. (30. August 1934.) | 225 |
| A. THIEL und H. SIEBENECK-Marburg: Über thermische Dissoziation und Dampfdruck der Borsäure und ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf. (13. September 1934) | 236 |
| PRAFULLA CHANDRA RÂY und NRIPENDRA NATH GHOSH-Calcutta: Eine neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin. VII. (23. September 1934.) | 247 |
| R. SCHOLDER und K. PATTOCK-Halle a. d. S.: Über die Addition von Phosphorwasserstoff an Cu(I)- und Silberhalogenid. (25. September 1934.) | 250 |
| P. JUCAITIS-Dotnuva (Litauen): Über die Zusammensetzung und Konstitution der Alkalialuminate. (Sind die Aluminate Hydroxoverbindungen?). Mit 3 Figuren im Text. (26. September 1934.) | 257 |
| PETER W. SCHENK-Frankfurt a. M.: Über das Schwefelmonoxyd. 4. Mitteilung. Die Oxydation des Schwefels. Mit 1 Figur im Text. (20. September 1934.) | 268 |
| FRIEDRICH WEIBKE und HANS EGGERS-Hannover: Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium. Mit 13 Figuren im Text. (27. September 1934.) | 273 |
| FRIEDRICH WEIBKE-Hannover: Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Gallium. Mit 15 Figuren im Text. (27. September 1934.) | 293 |
| WILHELM BILTZ-Hannover-Göttingen: Zur Hydrothermalsynthese einiger Carbonate. Mit 4 Figuren im Text. Nach Versuchen von ALFRED LEMKE. (11. Oktober 1934.) | 312 |
| KURT LESCHEWSKI, HEINZ MÖLLER und ERNST PODSCHUS-Berlin: Substitution und Abbau des Alkalis im blauen Ultramarin. Mit 3 Figuren im Text. (14. September 1934.) | 317 |
| OTTO LUCAS und HANNS WENTRUP-Berlin: Die Kohlenstofflöslichkeit von Eisen-Chrom-Silizium-Legierungen. Mit 4 Figuren im Text. (12. Oktober 1934.) | 329 |
| A. A. BOTSCHWAR-Moskau: Über den Mechanismus der eutektischen Kristallisation. Mit 5 Figuren im Text. (6. Oktober 1934.) | 334 |

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- O. v. DEINES und H. GRASSMANN: Die Vorgänge bei der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in wäßrigen und alkalischen Lösungen und ihre präparative Ausnutzung. (2. Oktober 1934.)
- H. W. KOHLSCHÜTTER: Über aktives Chrom-(3)-oxyd. (5. Oktober 1934.)
- K. A. JENSEN: Zur Konstitution der Phosphatkomplexe des Eisens und Aluminiums. (7. Oktober 1934.)
- K. A. JENSEN: Thiosemicarbazidverbindungen des zweiwertigen Palladiums und Platins. (7. Oktober 1934.)
- R. SCHOLDER und R. PÄTSCH: Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden. VIII. Über Chromite. (7. Oktober 1934.)
- W. SCHRÖDER und H. SCHACKMANN: Über die ternären Systeme Cerium(3)-sulfat-Alkali-sulfat-Wasser. I. Das ternäre System Cerium(3)sulfat-Kalium-sulfat-Wasser. (7. Oktober 1934.)
- J. A. HEDVALL und G. SCHILLER: Die zufolge kristallographischer Umwandlungen des Quarzes gesteigerte Bildungsgeschwindigkeit von Silikaten in pulverförmigen Gemischen. (11. Oktober 1934.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 220, Heft 3

17. November 1934

Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde

24. Mitteilung¹⁾

Zur Kenntnis des Eiweißfehlers der Indikatoren

Von A. THIEL und G. SCHULZ

Mit einer Figur im Text

I. Allgemeines über Gegenstand und Methode

Seit den klassischen Arbeiten von SOERENSEN über den Eiweißfehler der Indikatoren weiß man, daß Messungen von Säurestufen mit Hilfe von Indikatorenfärbungen merklich falsch ausfallen können, wenn sich Eiweißstoffe oder deren Abbauprodukte in der Versuchslösung befinden. Man kann den Betrag des Stufenfehlers, den man bei derartigen Messungen begeht, in Zusammenhang bringen mit einer Verschiebung der Halbwertstufe des benutzten Indikators durch die Gegenwart des Eiweißstoffes. Die hier vorliegenden Beziehungen sind grundsätzlich dieselben wie beim Salzfehler der Indikatoren²⁾. Als Maß des Eiweißfehlers wird man demnach die durch einen bestimmten Eiweißgehalt verursachte Änderung der Halbwertstufe anzusehen haben.

Die Ursache der Eiweißfehler wird in durchaus plausibler Weise ganz allgemein in einem Eingreifen der Eiweißstoffe in die Ionengleichgewichte der Indikatoren gesucht, und zwar in dem Sinne, daß von den Eiweißmizellen diejenige Form des Indikators adsorbiert wird, die eine der Mizellenladung entgegengesetzte elektrische Ladung trägt. Durch diesen Vorgang wird ein Teil der in der Lösung ursprünglich vorhanden gewesenen Konzentration dieser Indikatorform dem Gleichgewichte entzogen, so daß eine Neueinstellung des Farbformengleichgewichtes des Indikators — unter Nachlieferung der adsorbierten Farbform — notwendig wird.

Behält nun die adsorbierte Farbform ihre optischen Eigenschaften, wie sie im Lösungszustande vorhanden sind, auch im adsorbierten

¹⁾ 23. Mitteilung: A. THIEL u. D. GREIG, Ein indirektes Verfahren zur Messung von Halbwertstufen und Grenzkurven, Z. phys. Chem. (A) 169 (1934), 193.

²⁾ Siehe A. THIEL u. G. COCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934), 353.

Zustände bei, so äußert sich die Wirkung der Adsorption lediglich in einer quantitativen Bevorzugung der adsorbierten Farbform bei der Gesamtverteilung, oder es erscheint das Farbgleichgewicht im ganzen im Sinne einer Vermehrung der adsorbierten Farbform verschoben. Dem entspricht aber eine durch den Fremdstoff bewirkte (natürlich nur scheinbar für die eigentliche homogene Lösung — außerhalb der Mizellen — gültige) Verschiebung der Halbwertstufe des Indikators.

Die bisherigen Bearbeiter des Gegenstandes haben im allgemeinen¹⁾ offenbar stillschweigend angenommen, daß die soeben erwähnte Voraussetzung unveränderter optischer Eigenschaften der adsorbierten Farbform gegenüber dem Zustande in homogener Lösung durchweg erfüllt sei. Das ist aber keineswegs sicher, ja nicht einmal wahrscheinlich²⁾. Jedenfalls erfordert eine genaue Analyse des Eiweißfehlers auch Feststellungen hinsichtlich der Konstanz oder Inkonzanz des optischen Verhaltens beim Übertritte einer Farbform von Indikatoren aus dem Zustande der homogenen Lösung in den des Adsorpts an den Mizellen eines (kolloiden) Eiweißstoffes.

Daß auch andere Kolloide als gerade Eiweißstoffe analoge Wirkungen hervorrufen können, ist nach dem Vorstehenden eigentlich selbstverständlich, und man wird darum den Eiweißfehler als einen Sonderfall des umfassenderen Kolloidfehlers anzusehen haben. Immerhin ist bei den Eiweißstoffen mit ihren durch die Ampholytnatur dieser Substanzen bedingten typischen Teilchenladungen (abseits vom isoelektrischen Punkte) ein ausgesprochenerer Effekt zu erwarten als bei vielen anderen Kolloiden, bei denen die Teilchenladung nicht auf einem deutlichen Elektrolytcharakter beruht.

In überzeugender Weise hat kürzlich HARTLEY¹⁾³⁾ gezeigt, daß der erwartete Zusammenhang zwischen der Ionennatur der Kolloidmizellen und derjenigen der an ihnen adsorbierbaren Indikatorformen

¹⁾ Eine Ausnahme macht die jüngste Untersuchung von G. S. HARTLEY, Faraday Trans. **30** (1934), 444, die gelegentlich auch eine qualitative Farbänderung erwähnt. Ein Hinweis auf qualitative Farbänderungen findet sich bereits bei T. BRAILSFORD ROBERTSON, Die physikalische Chemie der Proteine (übersetzt von WYNCKEN, Steinkopff, Dresden 1912), S. 61.

²⁾ Siehe die Beobachtungen von J. H. DE BOER u. J. F. H. CUSTERS, Z. phys. Chem. (B) **25** (1934), 238, über die Extinktion von adsorbiertem p-Nitrophenol.

³⁾ Die Angabe von HARTLEY (l. c. S. 444), daß die primären Ionen von Phthaleinen keine besondere Farbform bilden, ist in dieser Allgemeinheit nicht richtig; vgl. A. THIEL, Z. phys. Chem., Bodenst.-Festband, S. 352 (1931).

in der Tat besteht, woraus sich das Eintreten einer Halbwertstufenverschiebung bei Zusatz der Kolloide in den einen und ihr Ausbleiben in den anderen Fällen zwanglos erklärt. Die Beobachtungen von HARTLEY sind jedoch im wesentlichen qualitative Feststellungen, keine eigentlichen Messungen.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, an einigen typischen Beispielen zu untersuchen, ob neben der Halbwertstufenverschiebung durch die Gegenwart von Eiweißstoffen und ähnlichen Substanzen auch eine qualitative Farbänderung infolge des Adsorptionsvorganges eintritt (wie sie z. B. in ganz auffälliger Weise beim Lösungsmittelfehler¹⁾ festgestellt worden ist). Unsere Untersuchungen galten in erster Linie dem Verhalten des Methylorange²⁾, weil dieses ein besonders wichtiger Indikator und in mancher anderen Beziehung bereits genau untersucht ist.

Zur Messung der Säurestufen (die unter den gewählten Bedingungen mancherlei Komplikationen mit sich bringt) benutzten wir — in der Regel nebeneinander — Wasserstoff- und Chinhydron-elektroden (soweit sich letztere als brauchbar erwiesen), die Wasserstoffelektroden im allgemeinen in der „geschützten“ Form³⁾. Die Messung erfolgte gegen Kalomelnormalelektroden in einer Präzisionsapparatur (mit Widerstandssätzen als Spannungsregler der Kompensationsschaltung).

Die optischen Messungen, bei denen variable Trübungen oft besondere Schwierigkeiten bereiteten, geschahen teils spektralphotometrisch, teils mit Hilfe einer lichtelektrischen Einzellenanordnung.

Über Einzelheiten der Meßmethode, sowie über die benutzten Präparate und deren besondere Verwendung gibt die Dissertation von G. SCHULZ⁴⁾ nähere Auskunft. Wir beschränken uns hier auf die Mitteilung der wichtigsten Ergebnisse.

2. Messungen an Methylorange

Der „Eiweißfehler“ des Methylorange wurde an Mischungen mit Casein (aus Milch), genuinem Hühnereiweiß (Ovalbumin) und Witte-Pepton (als Vertreter der Eiweißabbauprodukte) gemessen.

¹⁾ A. THIEL u. W. SPRINGEMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 64.

²⁾ Über Erfahrungen mit einem neuen Azo-Indikator, dem „Naphtholviolett“ (Halbwertstufe rund 7,5), in Gegenwart der Kolloide des Blutserums soll an anderer Stelle berichtet werden.

³⁾ A. THIEL u. G. SCHULZ, Z. Elektrochem. **36** (1930), 408.

⁴⁾ G. SCHULZ, Die Grundlagen des Eiweißfehlers von Methylorange (Dissertation, Marburg 1931).

Der Prozentgehalt der Lösungen an Eiweißstoffen wurde durch Analyse der verwandten Eiweißpräparate — Lösung von Casein-Natrium (steriles Originalpräparat der Behringwerke, Marburg) und geschlagenes „Eiklar“ aus ganz frischen Hühnereiern — ermittelt; nur beim Wittepepton wurde ein Trockenpräparat von Schering-Kahlbaum als 100%ige Substanz angesehen.

Die Prüfung der Grenzkurven auf einen Einfluß der genannten Zusätze erfolgte mit Lösungen, deren Stufe und Maximalgehalt an Zusatz aus der Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1

| Grenzkurve | Zusatz | Konzentration (maximal) in ‰ | Stufenbereich |
|------------|--------------|---------------------------------|---------------|
| obere | WITTE-Pepton | 2 | etwa 1,0 |
| untere | | 1 | etwa 13,0 |
| obere | Casein | 0,5 | 1,9 ÷ 2,1 |
| untere | | 1 | 7 ÷ 12 |
| obere | Ovalbumin | 0,65 | etwa – 0,5 |
| untere | | 2,25 | < 12 |

In allen diesen Lösungen war keine Veränderung der Grenzkurven gegenüber den zusatzfreien Lösungen zu erkennen.

Die Messungen im Umschlagsgebiete des Methylorange lieferten normale Isobathmensysteme, wenn sich die angewandten Säurestufen in solchen Grenzen hielten, daß der Indikator zu mehr als der Hälfte in seiner roten Farbform vorhanden war. Es wurden bei den Peptonversuchen Umschlagsgrade des Methylorange nach rot zwischen 52 und 92‰ (Stufenintervall von 3,17 ÷ 2,46), bei den Caseinversuchen Umschlagsgrade zwischen 66 und 92‰ (Stufenintervall von 2,48 ÷ 2,46)¹⁾, bei den Albuminversuchen Umschlagsgrade zwischen 64 und 92‰ (Stufenintervall von 2,57 ÷ 2,46) benutzt. Die unter diesen Bedingungen gemessenen Extinktionswerte ergeben Isobathmen, die sich scharf in einem (isosbestischen) Punkte schneiden, durch den auch die Grenzkurven hindurchgehen.

Im Gegensatze dazu ist beim Ovalbumin schon in den Stufen 2,65 und 2,71 (bei 0,4 bzw. 0,8‰ Eiweiß) das Auftreten anomaler, nicht mehr durch den isosbestischen Punkt gehender Isobathmen zu beobachten. Die hieraus berechneten Verschiebungen der Halbwertstufe können daher nur als Näherungswerte betrachtet werden.

¹⁾ Die große Verschiedenheit der Umschlagsgrade trotz geringer Stufen-differenz beruht auf dem verschiedenen Gehalte an Zusatz.

Noch stärkere Anomalien zeigten sich beim Casein in einer Lösung der Stufe 3,3, wenn der Gehalt auch nur 0,2% betrug; eine Berechnung des Eiweißfehlers war dann nicht einmal angenähert mehr möglich¹⁾.

Die vorstehenden Beobachtungen lassen sich wohl zwanglos so deuten, daß in den zur Prüfung der Grenzkurven verwandten Lösungen der Indikator wie auch die Zusätze sich in Ionenzuständen befinden, die keinen Ladungsgegensatz aufweisen. Casein mit einem isoelektrischen Punkte von 4,7 und Ovalbumin mit dem gleichen Werte²⁾ sind in Lösungen, die Methylorange praktisch vollkommen in der roten Grenzform (als Zwitterion) enthalten, vollkommen im Kationenzustande anzunehmen, und in den alkalischen Lösungen (die gelbe Grenzform des Indikators enthaltend) bilden Methylorange wie Eiweißstoffe praktisch nur Anionen. Unter diesen Umständen liegt also kein Anlaß zu gegenseitiger Bindung durch Adsorption und daher auch keine Möglichkeit eines Auftretens abweichender Farben als Folge von Adsorptionserscheinungen vor.

Im Umschlagsintervall des Methylorange (etwa zwischen den Stufen 2 und 5) findet dagegen das Anion des Indikators genügend Kationen der Eiweißstoffe vor, um mit ihnen in merklichem Umfange adsorptive Bindungen einzugehen und somit eine Veränderung der Säurestufe im Sinne einer Vergrößerung des Stufenwertes vorzutäuschen. Die Halbwertstufe erfährt mithin eine Erhöhung (Verkleinerung des Zahlenwertes). Hierbei erfolgt aber augenscheinlich zunächst noch keine merkliche qualitative Veränderung der Anionenfarbe des Methylorange auf Grund der Adsorption, wie das Auftreten eines normalen Isobathmensystems zeigt. Erst in tieferen Stufen, beim Überwiegen der gelben Farbform des Methylorange (zusammenfallend mit höheren Gehalten an Zusatz), treten Anomalien hervor, die wohl nur auf qualitative Farbänderungen durch die hier stark in den Vordergrund tretenden Adsorptionsvorgänge zurückgeführt werden können. Bei der gegenseitigen Lage der Halbwertstufe des Methylorange (für praktisch elektrolytfreie Lösung: 3,51) und des isoelektrischen Punktes der Eiweißstoffe (4,7)

¹⁾ Wegen der bei höheren Eiweißgehalten auftretenden Anomalien ist es erklärlich, daß alle Versuche, die Säurestufe des stark eiweißhaltigen Blutserums mit den Mitteln der optischen Bathmometrie zu bestimmen, bisher fehlgeschlagen sind.

²⁾ Siehe die Zusammenstellung bei A. W. THOMAS, Journ. Am. Leather Chem. Assoc. 29 (1934), 3; 52; C. B. 1934, I 2261; 3153. Über Witte-Pepton haben wir keine Angaben gefunden.

ist anzunehmen, daß die Konzentration der Eiweißkationen noch wenig vermindert ist, wenn die Anionenkonzentration des Indikators schon erheblich ansteigt. Warum allerdings die ersten Anteile adsorbierten Indikatoranions keine, die nachfolgenden dagegen eine sehr deutliche qualitative Farbänderung erfahren, ist wenig verständlich. Auch ein Zusammenhang mit der Zunahme der unelektrischen (Zwitterionen-) Form der Eiweißstoffe beim Absinken der Säurestufe ist unwahrscheinlich; denn diese Gebilde können sicher nicht stärker adsorbierend und ebensowenig stärker deformierend auf die Anionen des Indikators einwirken, als die Eiweißkationen. Die Sachlage bleibt

somit in diesem Punkte vorläufig ungeklärt.

Die durch den Zusatz der Eiweißstoffe bewirkten Eiweißfehler (Änderungen der Halbwertstufe, also mit negativem Vorzeichen gerechnet) sind in der Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Kurve I bezieht sich auf Witte-Pepton, die Kurve II auf Casein und die Kurve III auf Ovalbumin. Die mit Kreisen gekennzeichneten Meßpunkte stammen aus dem anomalen Gebiete, sind also als weniger sicher anzusprechen.

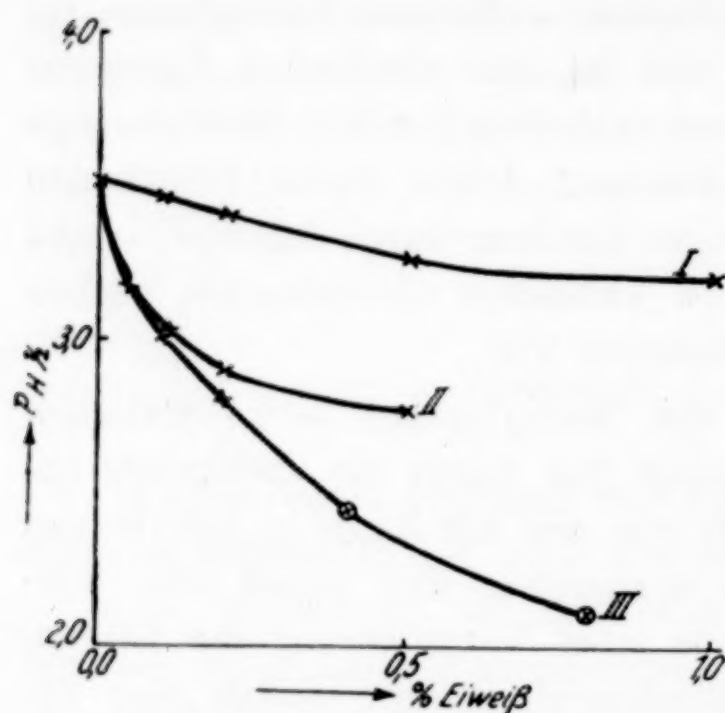


Fig. 1. Eiweißgehalt und Halbwertstufe beim Methylorange

Es ist von Interesse, die Messungen der (scheinbaren) Umschlagsgrade des Methylorange in den zusatzhaltigen Lösungen auch in dem Sinne auszuwerten, daß die nach unserer Annahme von den Zusatzstoffen adsorbierten Mengen gelber Farbform des Indikators mit den Konzentrationen des in der gleichen Form noch in echter Lösung verbliebenen Indikators verglichen und somit die hierbei auftretenden Verteilungsgleichgewichte ermittelt werden. Die hierfür erforderlichen Rechengrundlagen sind einerseits die optisch gemessenen (scheinbaren) Umschlagsgrade und andererseits die elektromotorisch bestimmten Säurestufen. Da letztere mit „geschützten“ Wasserstoffelektroden gemessen wurden, darf angenommen werden, daß sie für den Farbzustand des Indikators in den homogenen Lösungen außerhalb der Kolloidmizellen maßgebend sind, so daß man aus ihnen und aus der normalen Halbwertstufe des Indikators

die für die homogenen Lösungen gültigen Farbgleichgewichte berechnen kann¹⁾.

Nehmen wir an, daß optisch ein Umschlagsgrad (nach rot) vom Betrage α gefunden wurde, und daß sich aus der Stufenmessung für die homogene Lösung ein Umschlagsgrad von β berechnet. Nennen wir weiterhin die Anteile des Indikators, die sich in roter Form homogen gelöst, in gelber Form homogen gelöst und in gelber Form am Zusatzstoff adsorbiert vorfinden, der Reihe nach r , g_1 und g_2 (so daß also $r + g_1 + g_2 = 1$ ist), so ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\alpha = \frac{r}{r + g_1 + g_2},$$

$$\beta = \frac{r}{r + g_1},$$

und hieraus ferner:

$$g_2 = r \cdot \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \right).$$

Setzen wir die Gesamtmenge des Indikators gleich Eins, so sind die einzelnen Anteile:

$$r = \alpha,$$

$$g_1 = \frac{\alpha}{\beta} \cdot (1 - \beta),$$

$$g_2 = 1 - \frac{\alpha}{\beta}.$$

Das Verhältnis $\frac{g_2}{g_1} = q$ liefert die gesuchte Verteilung der gelben Indikatorform zwischen kolloidem Zusatz und homogener Lösung. Um übersehen zu können, ob dieses Verteilungsverhältnis sich den Gesetzen der Adsorption unterordnet, bildet man dann noch den Quotienten aus q und der Zusatzkonzentration (z) und setzt damit also die „Konzentration“ des Indikators im Adsorbens in Beziehung

¹⁾ Es erscheint zunächst zweifelhaft, ob man angesichts des WIEGNER-Effektes (vgl. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie (4. Auflage, II, S. 98) von isolierter Gleichgewichtseinstellung außerhalb der Mizellen sprechen darf. Jedoch dürfte in unserem Falle schon im Hinblick auf den Ladungsausgleich zwischen Zusatzstoff und Indikator der mögliche Fehler einer solchen Annahme zum mindesten stark verringert sein. Zudem wurde durch besondere Messungsreihen auch für indikatorfreie Eiweißlösungen festgestellt, daß bei sorgfältiger Ausschaltung aller Fehlermöglichkeiten (vgl. auch weiter unten den Abschnitt 4a) geschützte und ungeschützte Wasserstoffelektroden in Eiweißlösungen gleiche Stufenwerte lieferten.

zur Konzentration der gleichen Farbform in der homogenen Lösung. Der genannte Quotient sei mit q' bezeichnet.

Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

| pH | z % Zusatz | Indikatoranteile | | | $q = \frac{g_2}{g_1}$ | $q' = \frac{q}{z}$ |
|--------------|-----------------|------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------|
| | | rot (r) | gelb gelöst (g_1) | gelb adsorbiert (g_2) | | |
| 2,46 | ohne | 0,919 | 0,081 | — | — | — |
| WITTE-Pepton | | | | | | |
| 2,59 | 0,1 | 0,884 | 0,106 | 0,010 | 0,094 | 0,94 |
| 2,71 | 0,2 | 0,830 | 0,132 | 0,038 | 0,288 | 1,44 |
| 2,94 | 0,5 | 0,674 | 0,181 | 0,145 | 0,800 | 1,60 |
| 3,17 | 1,0 | 0,517 | 0,237 | 0,246 | 1,04 | 1,04 |
| Casein | | | | | | |
| 2,46 | 0,1 | 0,788 | 0,070 | 0,142 | 2,03 | 20,3 |
| 2,47 | 0,2 | 0,732 | 0,067 | 0,201 | 3,00 | 15,0 |
| 2,48 | 0,5 | 0,663 | 0,062 | 0,275 | 4,46 | 8,9 |
| Ovalbumin | | | | | | |
| 2,48 | 0,05 | 0,834 | 0,077 ₅ | 0,088 | 1,14 | 22,8 |
| 2,52 | 0,1 | 0,757 | 0,078 | 0,165 | 2,13 | 21,3 |
| 2,57 | 0,2 | 0,637 | 0,073 | 0,290 | 3,97 | 19,9 |
| 2,65 | 0,4 | 0,38 | 0,052 | 0,57 | 10,8 | (27,0) |
| 2,71 | 0,8 | 0,20 | 0,032 | 0,77 | 24,2 | (30,3) |

3. Deutung der Versuchsergebnisse

Wir beginnen die Betrachtung der Tabelle 2 mit den Werten der Ovalbuminreihe. Bei den kleinen Zusätzen (bis 0,2%)¹⁾ zeigt sich ein schwacher Gang in den q' -Werten, die der Prüfung dienen, ob das Verteilungsverhältnis (q) des Indikatoranions zwischen Zusatz und homogener Lösung von der Menge des Zusatzes abhängig ist oder nicht. q' nimmt nun um 13% des Anfangswertes ab, wenn der adsorbierte Indikatoranteil von 9% auf 29% ansteigt, während gleichzeitig der in homogener Lösung befindliche Anteil des Indikators in seiner gelben Form von 7,8% auf 7,3% zurückgeht. Ob diese Veränderlichkeit von q' mit der Stufenänderung von 2,48 auf 2,57 zusammenhängt, die ja eine gewisse Abnahme des als Kation vorhandenen Anteils des Proteins zur Folge haben muß, läßt sich kaum entscheiden, weil bei Ampholyten von so kompliziertem Charakter keine bestimmte Aussage über diesen Punkt möglich ist. Ganz aus-

¹⁾ Den größeren Abweichungen bei den konzentrierteren Lösungen messen wir aus den oben (S. 228) mitgeteilten Erwägungen keine besondere Bedeutung bei.

geschlossen ist ein solcher Zusammenhang mit der Stufenänderung nicht; als wahrscheinlicher aber darf wohl eine Erklärung gelten, die beim Casein als die einzig mögliche erscheint.

Hier (beim Casein) sehen wir eine starke Abnahme der q' -Werte bei der Steigerung des Zusatzes von 0,1% auf 0,5% (also innerhalb des Gebietes völlig normalen optischen Verhaltens). Weder eine erhebliche Veränderung der Konzentration der gelben Indikatorform in der homogenen Lösung (nur um 11%), noch eine wesentliche Änderung der Säurestufe (nur von 2,46 auf 2,48) kommen hier als Erklärung für diese Erscheinung in Frage. Es entsteht vielmehr unzweifelhaft der Eindruck, als sei das Adsorptionsvermögen der verdünnteren Caseinlösungen relativ größer als dasjenige der konzentrierteren, und es drängt sich die Vermutung auf, daß hier eine Verschiedenheit des Dispersitätsgrades, die ja an sich durchaus nichts Ungewöhnliches ist¹⁾, vorliegt. Unsere Beobachtungen würden demnach besagen können, daß die verdünnteren Caseinlösungen deswegen eine stärkere spezifische Adsorptionswirkung entfalten, weil sie kleinere Kolloidmizellen und daher eine vergleichsweise größere adsorbierende Oberfläche besitzen als die konzentrierteren Lösungen.

Wenn dieser Zusammenhang sich als richtig und allgemein gültig erweist, so böte sich eine neue Möglichkeit zur Feststellung des Dispersitätsgrades durch optische Adsorptionsbestimmungen.

Es scheint nun auch erlaubt, den auf andere Weise schwer erklärbaren Gang in den q' -Werten beim Ovalbumin gleichfalls auf Dispersitätsverschiedenheiten zurückzuführen. Daß sie sich hier (im Vergleich mit dem Casein) in bescheidenen Grenzen halten, entspricht den sonstigen Eigentümlichkeiten der beiden Proteine.

Wenig übersichtlich ist das Verhalten des WITTE-Peptons als Adsorbens. Diese Substanz, die ja ein schlecht definiertes Albumosen-gemisch darstellt, ist auch nur deswegen herangezogen worden, weil sie in den klassischen Untersuchungen von Soerensen benutzt worden ist. Da über den isoelektrischen Punkt des Peptons nichts bekannt zu sein scheint, läßt sich über die eigenartige Veränderlichkeit von q' , das zunächst ansteigt und dann wieder fällt, nicht gut diskutieren; wir müssen uns daher auf die Feststellung dieses vorläufig unerklärten Verhaltens beschränken.

¹⁾ Vgl. die darauf bezüglichen Bemerkungen bei H. FREUNDLICH, Kapillar-chemie (4. Aufl.), II, S. 352.

4. Nebenergebnisse

a) Ein „Schaumeffekt“ bei Wasserstoffelektroden

Leitet man in eiweißhaltige, saure Lösungen Wasserstoff ein und läßt man ein Platinblech (einen Platindraht) als Elektrode in den sich bildenden Oberflächenschaum eintauchen, so beobachtet man ein anderes Potential, als wenn man die Elektrode in die schaumfreie Flüssigkeit eintaucht, oder als wenn man die Sättigung der Lösung mit Wasserstoff unter Vermeidung der Schaumbildung bewirkt. Die Säurestufe erscheint bei Schaumbildung erhöht (saurer), vermutlich infolge der Anreicherung des Proteins an den Schaumlamellen und eines damit Hand in Hand gehenden partiellen Verschwindens aus der freien Lösung. Beim Zergehen des Schaumes stellt sich langsam wieder der normale Stufenwert ein; diesen erhält man sofort, wenn man die Elektrode durch Untertauchen aus dem Bereiche des Schaumes entfernt. Die infolge des Schaumeffektes entstehenden Meßfehler können einige Zehntelstufen erreichen. Die hier vorliegende Fehlerquelle verdient also für genauere Messungen Beachtung.

b) Konservierung von Eiweißlösungen

Für jeden, der mit Eiweißlösungen zu arbeiten hat, ist wohl eine Beobachtung von Interesse, die wir durch Zufall machten. Während die unter Luftzutritt aufbewahrten Eiweißlösungen, deren Konservierung mit chemischen Mitteln oder durch Kälte wegen der daraus zu erwartenden Komplikationen nicht tunlich erschien, bei Zimmertemperatur schon nach relativ kurzer Zeit alle Anzeichen der Fäulnis (insbesondere Trübung und üblen Geruch) erkennen ließen, unterblieb das Verderben, wenn man die Lösungen unter Wasserstoff aufbewahrte. So behandelte Caseinlösungen z. B. waren noch nach 3 Wochen völlig klar und geruchlos. Sogar Lösungen, die mit einer kleinen Menge gefaulter Lösung angeimpft waren, zeigten unter Wasserstoff kein Fortschreiten der Fäulnis, sofort aber beim Ersatze des Wasserstoffs durch Luft.

Zusammenfassung

1. Der Eiweißfehler des Methylorange wurde in Gegenwart von Witte-Pepton, Casein und Ovalbumin gemessen; das Ergebnis steht in Einklang mit den Anschauungen von HARTLEY.

2. Die Verteilung des Indikators zwischen disperser Phase und homogener Lösung wurde ermittelt; die Ergebnisse sprechen für eine

Veränderlichkeit des Dispersitätsgrades mit der Verdünnung, und zwar sehr deutlich beim Casein, andeutungsweise beim Ovalbumin. Die Resultate der Peptonversuche entziehen sich noch einer Deutung.

3. Während bei kleinen Proteinkonzentrationen normale Iso-bathmensysteme des Methylorange auftreten, zeigen sich bei höheren Konzentrationen optische Anomalien, die auf eine qualitative Veränderung des Farbcharakters hindeuten, ohne daß diese Erscheinung an sich eine Erklärung findet.

4. Bei hohen Eiweißkonzentrationen versagt die optische Bathmetrie nach den bisher vorliegenden Erfahrungen weitgehend; das gilt also insbesondere für das Blutserum.

Unsere Messungen wurden durch Apparate, welche die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft als Leihgaben zur Verfügung gestellt hat, wesentlich gefördert.

Marburg, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1934.

Über thermische Dissoziation und Dampfdruck der Borsäure und ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf

Von A. THIEL und H. SIEBENECK

I. Vorbemerkungen

Da die Flüchtigkeit der Orthoborsäure H_3BO_3 mit Wasserdämpfen als eine seit der frühesten Zeit der Bekanntschaft mit dieser Verbindung feststehende Tatsache gilt, verursachte vor einigen Jahren eine Mitteilung von R. ANSCHÜTZ und K. RIEPENKRÖGER (†)¹⁾, wonach statt der Orthoborsäure nur die Metaborsäure HBO_2 die Fähigkeit der Flüchtigkeit mit Wasserdampf besitzen sollte, Aufsehen. R. NASINI, der sich in neuerer Zeit besonders eingehend mit dem Gegenstande beschäftigt hatte²⁾, widersprach³⁾ auf Grund eigener Erfahrungen aus früherer Zeit und einer zu entgegengesetzten Ergebnissen führenden Nachprüfung der Versuche von ANSCHÜTZ und RIEPENKRÖGER. Eine Erklärung für die abweichenden Befunde der genannten Autoren gab er nicht; sie ist auch in der Folge ausgeblieben.

Uns scheint nun die fehlende Erklärung in sehr einfacher Weise möglich zu sein. Sie liegt in der Methode des Borsäurenachweises bei ANSCHÜTZ und RIEPENKRÖGER begründet. Aus ihren Mitteilungen (Versuche 2÷4) geht hervor, daß sie in ihren Destillaten die Borsäure durch Abdunsten nachzuweisen suchten. Das ist aber, wenn die Borsäure wirklich mit Wasserdampf flüchtig ist, eine ungeeignete Methode, da hierbei die im Destillat enthaltene Borsäure durch Mitverdampfung verlorengehen kann⁴⁾. Auf diese Weise hat sich augenscheinlich der Borsäuregehalt der ärmeren Destillate der Beobachtung durch ANSCHÜTZ und RIEPENKRÖGER entzogen, während NASINI

¹⁾ R. ANSCHÜTZ u. K. RIEPENKRÖGER (†), Ber. 58 (1925), 1734.

²⁾ R. NASINI u. F. AGENO, Rend. Acc. Lincei (5) 21 (1912), I, 125; Gazz. chim. Ital. 43 (1913), I, 249.

³⁾ R. NASINI, Rend. Acc. Lincei (6) 3 (1926), 247.

⁴⁾ Vgl. auch die Beobachtungen von L. DE KONINGH, Journ. Am. chem. Soc. 19 (1897), 385.

zweifellos, wie bei seinen früheren Untersuchungen, die Borsäure im Destillat durch Titration mit Lauge und Phenolphthalein in Gegenwart von Mannit (oder Glycerin) ermittelt hat. In dieser Weise dürfte sich der Widerspruch zwischen den Befunden der genannten Autoren sehr einfach aufklären.

Die Tatsache aber, daß ANSCHÜTZ und RIEPENKRÖGER die Flüchtigkeit der gelösten Borsäure mit Wasserdampf überhaupt der Gegenwart von Metaborsäure zuschreiben, und daß auch NASINI¹⁾ die Möglichkeit einer Verflüchtigung von Metaborsäure oder gar von Pyroborsäure $H_2B_4O_7$ aus wäßrigen Lösungen in Betracht zieht, beweist, daß über die Gleichgewichte der thermischen Dissoziation der Orthoborsäure in Metaborsäure und weiterhin in Pyroborsäure noch keine volle Klarheit herrscht²⁾. Ferner zeigen die unerklärten großen Schwankungen in den Ergebnissen der Destilliersversuche bei NASINI und AGENO³⁾, daß hier noch irgendwelche Sondereinflüsse wirksam sein müssen, deren Natur vorläufig unerkannt ist. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, die thermische Dissoziation der Borsäure zu untersuchen, um zunächst festzustellen, unter welchen Umständen man mit Orthoborsäure und unter welchen anderen man mit Metaborsäure oder mit Pyroborsäure zu rechnen hat, ferner die Dampfdrucke der Borsäuren (natürlich in unzersetztem Zustande) zu ermitteln und endlich die bei der Wasserdampfdestillation obwaltenden besonderen Umstände aufzuklären.

Allgemein ist zu unseren Versuchen zu bemerken, daß wir die Borsäure grundsätzlich durch Titration bestimmt haben, und zwar in üblicher Weise in Gegenwart von Mannit mit Barytwasser und Phenolphthalein. Auf die Fernhaltung der Kohlensäure der Luft wurde dabei besonders sorgsam geachtet. Wir geben unsere Resultate in gedrängter Kürze und ohne zeichnerische Darstellung der zum Teil recht komplizierten Apparaturen wieder. Diese sowie sonstige Einzelheiten sind in der Dissertation von H. SIEBENECK zu finden⁴⁾.

¹⁾ R. NASINI, Rend. Acc. Lincei (6) 3 (1926), 250.

²⁾ R. NASINI u. F. AGENO bemerkten früher [Gazz. chim. Ital. 43 (1913), I, 250], daß eine Entscheidung darüber, ob in Lösung Orthoborsäure oder Metaborsäure vorhanden sei, zur Zeit nicht möglich scheine.

³⁾ R. NASINI u. F. AGENO, Gazz. chim. Ital. 43 (1913), I, 253 ff.

⁴⁾ HANS SIEBENECK, Das thermische Verhalten der Borsäure, insbesondere ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf (Dissertation, Marburg 1931).

2. Der thermische Abbau der Orthoborsäure

Die bisher bekannt gewordenen Untersuchungen¹⁾ über den thermischen Abbau der Orthoborsäure zu Metaborsäure und weiterhin zu Pyroborsäure und zu Borsäureanhydrid, anderseits über die Reaktion des Anhydrids mit Wasser unter Wiederaufbau der ganzen Reihe bis zur Orthoborsäure, liefern kein klares Bild der Gleichgewichtsverhältnisse. Es erschien daher notwendig, neue Versuche anzustellen, bei denen vor allen Dingen die Frage einer reproduzierbaren, stabilen Gleichgewichtseinstellung beim Übergange der einen Verbindung in die andere in Anwesenheit der Wasserdampfphase sorgfältig studiert wurde.

a) Der Dissoziationsdruck der Orthoborsäure

Aus den Literaturangaben über die Flüchtigkeit der Borsäure bei der Destillation ihrer gesättigten wäßrigen Lösung ist zu schließen, daß die bei der thermischen Dissoziation der Orthoborsäure entstehende Dampfphase aus praktisch reinem Wasserdampfe (mit einem verschwindend geringen Gehalte an Borsäure) besteht. Es ist also anzunehmen, daß sich bei der thermischen Dissoziation der Orthoborsäure ein Dreiphasengleichgewicht zwischen unzersetzter Orthoborsäure und ihrem nächsten Zerfallsprodukte, der Metaborsäure, als festen Phasen und Wasserdampf als Gasphase ausbildet. Bei der hier zunächst (mit Rücksicht auf das Sieden wäßriger Borsäurelösungen) interessierenden Temperatur von 100° hat LESCOEUR²⁾ einen Zersetzungsdruck von 60 mm Hg ermittelt; bei 79° maß er 30 mm, bei 128° einen Druck von 242 mm Hg.

Wir haben die Dissoziation der Orthoborsäure zunächst auf dynamischem Wege zu bestimmen versucht, jedoch mit durchaus unbefriedigendem Ergebnis, was nach den späteren Erfahrungen sehr verständlich ist. Dagegen lieferten statische Messungen in der Barometerleere mit einer verbesserten und verfeinerten Methode nach LESCOEUR'schem Prinzip reproduzierbare Werte, die sich nach vorübergehender Kompression und Dilatation der Gasphase stabil einstellten. Als Einzelheit sei erwähnt, daß sich die Versuchssubstanz hierbei als feines Pulver (mit Seesand gemischt und verrieben) in einem feinmaschigen Drahtnetz Körbchen (Silberdraht) befand, das im Leerraum des Quecksilberbarometers aufgehängt war.

¹⁾ H. LESCOEUR, Ann. chim. phys. (6) 19 (1890), 35; R. NASINI u. F. AGENO, Z. phys. Chem. 69 (1909), 485; J. E. MYERS, Journ. chem. Soc. 111 (1917), 172.

²⁾ H. LESCOEUR, l. c., S. 46, 48.

Charakteristisch ist die außerordentliche Langsamkeit, mit der sich das Gleichgewicht über reiner Orthoborsäure als Ausgangssubstanz ausbildet. Noch nach 120 Stunden Versuchsdauer ist der stabile Endwert nicht erreicht. Die Einstellzeit wird wesentlich abgekürzt, wenn man als Versuchssubstanz von vornherein ein Gemisch von Orthoborsäure und Metaborsäure, am besten ein zum größten Teile in Metaborsäure umgewandeltes Präparat von Orthoborsäure, anwendet. Unter diesen Umständen gelangt man schon in einigen Stunden zum Ziele.

Das Ergebnis weicht von dem von LESCOEUR beträchtlich ab: wir finden als Zersetzungsdruck der Orthoborsäure bei 100° einen Wert von 113 ± 1 mm Hg. Es ist also anzunehmen, daß der (um fast 50%) niedrigere Wert von LESCOEUR das Ergebnis einer unzureichenden Versuchsdauer ist.

Nach unseren Erfahrungen bildet das System Orthoborsäure \rightleftharpoons Metaborsäure + Wasserdampf mithin ein Schulbeispiel für das LANGMUIR'sche Phänomen: die Gleichgewichtseinstellung erfolgt wesentlich an der gemeinsamen Grenze der beiden festen Phasen.

b) Der Dissoziationsdruck der Metaborsäure

In völlig analoger Weise wurde das Dissoziationsgleichgewicht über Metaborsäure (im Gemisch mit Pyroborsäure) bestimmt. Wir fanden bei 100° einen Gleichgewichtsdruck von $4 \div 5$ mm Hg. Auch hier war die Stabilität der Gleichgewichtseinstellung befriedigend. LESCOEUR konnte bei 100° keinen meßbaren Dissoziationsdruck der Metaborsäure feststellen. Das gleiche müssen wir für unsere eigene Versuchsanordnung hinsichtlich der Pyroborsäure sagen (bei 100°).

c) Präparative Folgerungen

Nachdem die Dissoziationsdrucke über den Gemischen, die einerseits aus fester Orthoborsäure und fester Metaborsäure, andererseits aus fester Metaborsäure und fester Pyroborsäure bestehen, gemessen sind, läßt sich eine sehr einfache Vorschrift für die Gewinnung reiner fester Metaborsäure und reiner fester Pyroborsäure angeben.

Metaborsäure entsteht, wenn man Orthoborsäure bei 100° in einem Gasstrom trocknet, dessen Wasserdampfpartialdruck weniger als 113 und mehr als $4 \div 5$ mm Hg beträgt, also z. B. 12 mm Hg. Man darf nach unseren Erfahrungen bei Anwendung eines solchen Wasserdampfgehaltes (durch Sättigen des Transportgases mit Wasser von 14° hergestellt) die Arbeitstemperatur sogar auf 111° erhöhen,

ohne eine Weiterzersetzung über die Metaborsäure hinaus befürchten zu müssen. Die Reaktion ist vollständig, wenn der Wasserdampfgehalt des austretenden Gases der gleiche ist wie der des eintretenden.

Pyroborsäure entsteht, wenn das Trocknen (bei 100—110°) in einem Gase von kleinerem Wasserdampfpartialdrucke als 4 mm Hg geschieht. Wir haben zur Regelung des Wasserdampfgehaltes Sättigungsgefäße mit geeigneten Schwefelsäure-Wassermischungen benutzt und ein Präparat erhalten, das einen definierten Endzustand des Prozesses darstellte und eine auf die Formel $H_2B_4O_7$ stimmende Zusammensetzung hatte¹⁾. Durch systematisch weitergetriebene Trocknung des Transportgases müßte sich auch der Dissoziationsdruck der Pyroborsäure messen lassen; wir haben aber solche Bestimmungen nicht ausgeführt.

Rückwärts läßt sich Pyroborsäure durch entsprechend dosierte Wasserdampfgehalte in Metasäure und diese weiterhin in Orthosäure umwandeln. Wir haben von dieser Möglichkeit selbst gelegentlich Gebrauch gemacht.

Bei den vorstehend dargelegten einfachen Beziehungen ist anzunehmen, daß die verschiedenen Borsäuren nur einheitliche feste Phasen, keine Mischkristalle, bilden²⁾.

3. Die Flüchtigkeit (der Dampfdruck) der festen Borsäuren

a) Orthoborsäure

Es ist nach den vorstehenden Darlegungen klar, daß man die Flüchtigkeit der unzersetzten Borsäure nur in einem Dampftraume bestimmen kann, der einen Wasserdampfpartialdruck von mindestens 113 mm Hg (bei 100°) enthält. Wir verfahren so, daß wir Knallgas mit systematisch variiertem Wasserdampfgehalte bei 100° über eine zur Sättigung zweifellos ausreichend lange Schicht von fester Orthoborsäure (in einem U-Rohre untergebracht) leiteten und den Borsäuregehalt des austretenden Gasgemisches analytisch bestimmten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

¹⁾ Wir haben bei 112° sogar in einem Gasstrom, der Wasserdampf von 6,3 mm Hg Partialdruck enthielt (gewonnen durch Sättigung mit einer 50,7%igen Schwefelsäure bei 20°), in 240 Stunden aus Metaborsäure ein Präparat von reiner Pyroborsäure hergestellt.

²⁾ Nach Abschluß unserer Arbeiten erschien eine kurze Mitteilung von H. MENZEL [Z. angew. Chemie 46 (1933), 747], nach der die Pyroborsäure im festen Zustande nicht existieren soll, sondern ein Gemisch aus Metasäure und Anhydrid darstelle. Es wäre ein merkwürdiger Zufall, wenn unsere Entwässerungsversuche gerade ein Endprodukt von der Zusammensetzung der Pyroborsäure ergeben hätten. Doch bedarf diese Angelegenheit noch weiterer Prüfung.

Tabelle 1

Dampfdruck der Orthoborsäure (p_B) bei 100° in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdrucke (p_W) des Transportgases (beide Werte in mm Hg), gemessen nach der Mitführungsmethode

| Nr. | p_W | p_B | $10^4 \cdot \frac{p_B}{p_W}$ | $10^6 \cdot \frac{p_B}{p_W^2}$ |
|-----|-------|-------|------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 125,8 | 0,035 | 2,8 | 2,2 |
| 2 | 132,4 | 0,037 | 2,7 | 2,1 |
| 3 | 214,0 | 0,135 | 6,3 | 2,9 |
| 4 | 328,4 | 0,299 | 9,1 | 2,8 |
| | | | | Mittel: 2,5 |

Man erkennt deutlich, daß der Dampfdruck der festen Orthoborsäure mit dem Wasserdampfgehalte des Transportgases ansteigt, jedoch, wie die beiden letzten Spalten zeigen, nicht linear, sondern sehr annähernd proportional dem Quadrate des Wasserdampfpartialdruckes. Demnach wäre zu erwarten gewesen, daß reiner Wasserdampf bei 100° eine Verflüchtigung der Orthoborsäure verursachte, die einem Dampfdrucke von

$$p_B = 760^2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6} = \text{etwa } 1,5 \text{ mm Hg}$$

entspricht.

Versuche zur Prüfung dieser Konsequenz, die zur Vermeidung von Fehlern durch Wasserdampfkondensation bei einer Temperatur von 104° und mit Wasserdampf von 730 mm Hg Druck angestellt wurden, lieferten jedoch unerwartet stark abweichende Ergebnisse. Die Menge der übergetriebenen Borsäure wurde bestimmt, indem je 20 cm^3 Kondensat aufgefangen und titriert wurden. Es zeigte sich, daß die Borsäurekonzentration in hohem Grade von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes abhängt, und zwar nicht etwa, wie man unter der Annahme einer unvollkommenen Sättigung denken könnte, bei ihrer Zunahme sinkt, sondern im Gegenteil mit ihr ansteigt. Die Tabelle 2 läßt diese Zusammenhänge erkennen.

Tabelle 2

Flüchtigkeit der Orthoborsäure (p_B) mit Wasserdampf von 730 mm Druck bei 104° in Abhängigkeit von der Zeit (t), innerhalb deren 20 cm^3 Destillat gebildet wurden

| Nr. | Destillierzeit t (Min.) | p_B (mm Hg) | $p_B \cdot t$ |
|-----|---------------------------|---------------|---------------|
| 1 | 43 | 0,07 | 3,0 |
| 2 | 28 | 0,13 | 3,6 |
| 3 | 21 | 0,17 | 3,6 |
| 4 | $15\frac{3}{4}$ | 0,22 | 3,5 |
| 5 | $14\frac{1}{2}$ | 0,32 | 4,6 |

Die Flüchtigkeit der Orthoborsäure ist im wesentlichen also der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes proportional ($p_B = k \cdot 1/t$), wie sich aus der Konstanz des Produktes von p_B und t ergibt (letzte Spalte).

Ferner zeigt sich, daß die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdampf von Atmosphärendruck bei 104° selbst bei der größten hier angewandten Strömungsgeschwindigkeit beträchtlich hinter dem Werte zurückbleibt, der nach dem Ergebnis der Tabelle 1 auch nur bei 100° zu erwarten gewesen wäre.

Wir kommen auf diese Beziehungen weiter unten, bei der Erörterung der Ergebnisse von Destillationsversuchen mit Borsäurelösungen, zurück.

b) Metaborsäure

Das Verhalten der Metaborsäure ähnelt dem der Orthosäure insofern, als auch hier der Dampfdruck der unzersetzten festen Säure von dem Wasserdampfpartialdrucke des Transportgases abhängig ist. So ergab sich in Versuchen, die denen mit der Orthoborsäure analog waren, bei 105° ein Dampfdruck (p_B') von 0,084 mm Hg (im Mittel mehrerer gut übereinstimmender Einzelmessungen), wenn der Wasserdampfpartialdruck (p_W) 33 mm Hg betrug, während bei einem Partialdrucke von 12 mm ein Borsäuredruck von 0,025 mm Hg gemessen wurde. Als Quotienten aus den Werten von p_B' und p_W finden wir somit $2,5 \cdot 10^{-3}$ und $2,1 \cdot 10^{-3}$, so daß wir mit einem Mittel von $2,3 \cdot 10^{-3}$ rechnen und die Beziehung aufstellen können

$$p_B' = 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot p_W \text{ (bei } 105^\circ\text{).}$$

4. Die Flüchtigkeit der Borsäure bei der Destillation ihrer wäßrigen Lösungen

Wir haben uns hier auf Versuche mit Lösungen von einer einzigen Konzentration (100 g Orthoborsäure im Liter Lösung) beschränkt, weil die Erscheinungen schon bei Invarianz der Konzentration genug des Unerwarteten und Merkwürdigen boten. Wir haben auch die gesättigte Lösung mit Bodenkörper (bei ihrem Siedepunkte, 103°, im Liter 291,2 g Borsäure enthaltend) von der Untersuchung ausgeschlossen, weil hier nach den Versuchen von NASINI und AGENO¹⁾ infolge leicht eintretender Überhitzung erhebliche Komplikationen entstehen können, die das Bild noch weiter zu verwirren geeignet sind.

Nachdem eine lange Reihe von Versuchen mit einer noch unvollkommeneren Apparatur gezeigt hatte, daß auf die Regelung der

¹⁾ R. NASINI u. F. AGENO, Gazz. chim. Ital. 43 (1913), I, 254 ff.

Destilliergeschwindigkeit besonderer Wert gelegt werden muß, wurde die endgültige Versuchsanordnung so getroffen, daß auch bei heftigstem Sieden eine Verspritzung der siedenden Flüssigkeit und somit eine Fälschung der Ergebnisse durch Verunreinigung des Destillats unmöglich war. Wir heizten den Kolbeninhalt mit elektrisch betriebenen Tauchsiedern eigener Konstruktion und ließen den Dampf ein Glasfrittenfilter (Schott u. Gen., 2a) passieren. Bestimmt wurde (durch Titration) die in je 20 cm³ Destillat enthaltene Borsäuremenge. Variiert wurden Druck (und damit Siedetemperatur) sowie Destilliergeschwindigkeit.

Die Ergebnisse sind (im Auszuge) in der Tabelle 3 zusammengestellt. Jede einzelne Zahl ist das Mittel aus einer größeren Anzahl von Einzelergebnissen. Die hier aufgeführten Werte sind für die angegebenen Destilliergeschwindigkeiten im allgemeinen durch Entnahme aus einer graphischen Darstellung des gesamten Versuchsmaterials gewonnen.

Tabelle 3

Flüchtigkeit der Borsäure beim Destillieren der wäßrigen Lösung

| p (mm) | Temperatur in | | Borsäuregehalt (mMol/Liter) bei einer Destillierzeit für 20 cm ³ von | | | |
|----------|------------------|-------------------|---|--------|----------|---------|
| | Flüssigkeit | Dampf | 3 Min. | 5 Min. | 7,5 Min. | 10 Min. |
| 334 | 82 $\frac{1}{2}$ | 77 | 1,29 | 0,42 | 0,25 | 0,15 |
| 550 | 95 | 90 $\frac{1}{2}$ | 1,79 | 0,62 | 0,31 | 0,29 |
| 750 | 104 | 99 $\frac{1}{2}$ | 1,79 | 0,88 | 0,58 | 0,50 |
| 940 | 110 | 105 $\frac{1}{4}$ | 1,96 | 0,85 | 0,52 | 0,38 |

Aus der Tabelle 3 ergibt sich folgendes:

Der Borsäuregehalt des Destillats steigt mit der Destilliergeschwindigkeit (Werte der Spalten 4÷7, von rechts nach links ansteigend), und zwar ausnahmslos. Andererseits steigt er auch bei Druckerhöhung, wenigstens bei Drucken unterhalb des Normaldruckes, was mit dem Ansteigen der Siedetemperatur zusammenhängen dürfte. Bei übernormalem Drucke zeigt sich für die kleineren Destilliergeschwindigkeiten nicht nur keine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung des Borsäuregehaltes mit steigendem Druck; am auffälligsten ist diese Anomalie bei der kleinsten Destilliergeschwindigkeit (letzte Spalte).

Wir erkennen im Verhalten der wäßrigen Lösung beim Destillieren in doppelter Hinsicht ein Analogon zu den beim Überleiten von Wasserdampf über feste Orthoborsäure beobachteten Erscheinungen: mit der Strömungsgeschwindigkeit steigt die mitgeführte

Borsäuremenge (das Verhältnis von Borsäure zu Wasser), und anderseits ist hier wie dort die Wirkung des konzentrierteren Wasserdampfes zum Teil unerwartet gering.

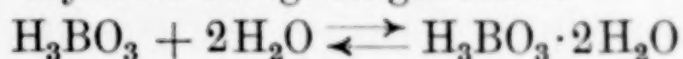
Stellt man die vorstehend wiedergegebenen Beziehungen zwischen Borsäureflüchtigkeit und Druck sowie Destilliergeschwindigkeit graphisch dar, so zeigen die erhaltenen Isobaren die Neigung zu einer Konvergenz gegen einen Punkt, der durch die Daten 2,5 Minuten und 3,0 mMol/Liter gekennzeichnet ist.

5. Deutung der Ergebnisse betreffend die Verflüchtigung der Borsäure

Aus den Versuchen zur Feststellung der Flüchtigkeit der Borsäure bei der Destillation ihrer wäßrigen Lösung (Tabelle 3) wie auch aus der Prüfung ihrer Flüchtigkeit in festem Zustande beim Überleiten von Wasserdampf (Tabelle 2) ergibt sich ein bisher unbekannter Effekt: die Abhängigkeit von der Destilliergeschwindigkeit (Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes). Aus ihm kann man schließen, daß das primär gebildete Dampfgemisch auf seinem Wege zur Kondensationsstelle eine Veränderung erfährt, die eine Abnahme der Borsäurekonzentration im Dampfe bewirkt. Vergleichende Destilliersversuche einmal mit und einmal ohne Glasfrittenfilter (natürlich unter sorgfältiger Verhütung einer Fälschung der Ergebnisse durch Verspritzung) zeigten, daß das Glasfilter den Borsäuregehalt des Dampfes bis auf rund die Hälfte seines Betrages ohne Filter verringert. Demnach scheint es, daß die Veränderung des Dampfes vorzugsweise an der Glasoberfläche erfolgt. Ein solcher Zusammenhang würde es verständlich erscheinen lassen, daß die in Rede stehende Veränderung in um so größerem Umfange eintritt, je langsamer destilliert wird, je längere Zeit also dem Dampfe zur Verfügung steht, um mit der Glaswand in Berührung zu kommen.

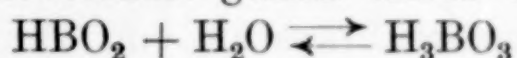
Welcher Art die Reaktion ist, die bei der Berührung des borsäurehaltigen Wasserdampfes mit der Glaswand eintritt, läßt sich freilich noch nicht mit Sicherheit angeben. Daß eine chemische Reaktion mit dem Glase erfolgt, haben wir festgestellt; es ergaben sich daraus anfangs große Störungen bei den Versuchen zur Messung des Dissoziationsdruckes der Orthoborsäure, als wir diese zusammen mit Glaspulver in der Barometerleere erhitzten. Wir glauben aber nicht, daß diese mögliche Reaktion bei den Destilliersversuchen eine maßgebende Rolle spielt, sind vielmehr der Ansicht, daß bei der Bildung des Mischdampfes (aus flüssiger Borsäurelösung im Siede-

phänomen oder beim Überleiten von Wasserdampf über feste Orthoborsäure) primär eine Dampfphase entsteht, die sich bei der Berührung mit der Glaswand als instabil erweist und darum dort einen Teil ihres Borsäuregehaltes verliert¹⁾. Über den Zustand, in dem sich die Borsäure in Mischung mit Wasserdampf befindet, geben die Versuche über die Flüchtigkeit der Orthoborsäure (Tabelle 1) wenigstens anhaltsweise Auskunft. Die Ergebnisse sprechen für die Ausbildung eines Hydratationsgleichgewichtes



im Dampfe. Ob beim Sieden der flüssigen Lösung außer dieser Verbindung eine noch wasserreichere entsteht, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Jedenfalls erscheint es ziemlich sicher, daß die Flüchtigkeit der Orthoborsäure wesentlich auf der Bildung des genannten Dihydrates beruht.

Bei kleinen Wasserdampfdrucken tritt augenscheinlich (wie zu erwarten) der nichthydratisierte Borsäuredampf in den Vordergrund, auf dessen Existenz das Verhalten der Metaborsäure bei der Verflüchtigung hinweist: die Metaborsäure geht im Hinblick auf die Proportionalität zwischen Flüchtigkeit und Wasserdampfpartialdruck offenbar im wesentlichen als Orthoborsäure gemäß einem Gleichgewichte



in den Dampfraum über. Für die Annahme einer erheblichen Eigenflüchtigkeit der Metaborsäure (bei 100°) bleibt kaum Anlaß.

Es muß daher auch als unwahrscheinlich gelten, daß aus den siedenden Lösungen von Borsäure in Wasser in irgendwie nennenswertem Umfange Metaborsäure oder gar Pyroborsäure in Dampfform entweichen. Es erscheint überhaupt fraglich, ob man sie in solchen Lösungen als Bestandteile von Gleichgewichten in merklicher Konzentration annehmen darf²⁾.

Wir sind uns darüber klar, daß noch keineswegs alle Schwierigkeiten für das Verständnis des Verhaltens der beteiligten Stoffe im System Borsäure-Wasser beseitigt sind. Immerhin sind die Ursachen mancher Unstimmigkeiten und Widersprüche aufgeklärt, und so hoffen wir zum mindesten für die Beantwortung einiger Grundfragen brauchbares Material beigebracht und die Beantwortung noch offener Fragen vorbereitet zu haben.

¹⁾ Es erscheint denkbar, daß bei den Versuchen der Tabelle 2 die (bei überhitztem Wasserdampf) trockene Glaswand besonders stark wirkte.

²⁾ Die Mitteilungen von S. BEZZI [Ann. Chim. appl. **22** (1932), 713; C. B. **1933**, I, 3178] veranlassen uns nicht zu einer Änderung unserer Meinung.

Zusammenfassung

1. Es wurde der Dissoziationsdruck der Orthoborsäure und der Metaborsäure bei 100° bestimmt.

2. Für die Herstellung reiner Metaborsäure und Pyroborsäure werden Vorschriften gegeben.

3. Die Flüchtigkeit der unzersetzten festen Borsäuren wurde (nach der Mitführungsmethode) gemessen, und zwar die der Orthosäure bei 100°, die der Metasäure bei 105°. Der Dampfdruck der beiden Stoffe erwies sich als abhängig vom Partialdrucke des Wasserdampfes in dem angewandten Transportgase.

4. Für die Flüchtigkeit der Orthoborsäure mit Wasserdampf ist als ein maßgebender Faktor die Dampfströmungs- (Destillier-) Geschwindigkeit erkannt worden.

5. Es wird eine Deutung der Erscheinungen in dem Sinne versucht, daß die Flüchtigkeit der Orthoborsäure wesentlich auf der Komplexbildung mit Wasser beruht.

Nachschrift bei der Korrektur

Soeben erscheinen die in der Fußnote 2 auf S. 240 erwähnten Mitteilungen von H. MENZEL in ausführlicher Form¹⁾. Hierzu haben wir zu sagen, daß unsere Präparate von Pyroborsäure keine Spur einer glasigen Beschaffenheit erkennen ließen, vielmehr einen durchaus kristallinen Eindruck machten. Möglicherweise spielt hierbei die Art der Darstellung, die bei uns ja etwas anders war, eine Rolle. Wir finden auch, daß das Röntgendiagramm R_5 der Fig. 8 von MENZEL, SCHULZ und DECKERT immerhin Abweichungen von dem Diagramm der Metaborsäure (R_4) zeigt, welche die Sicherheit der hinsichtlich der Pyroborsäure von den genannten Autoren gezogenen Schlüsse etwas beeinträchtigen. Es besteht ja auch insofern Übereinstimmung mit uns, als eine nähere Prüfung der Angelegenheit erforderlich erscheint, bevor von einer sicheren Aussage über das Wesen der Pyroborsäure die Rede sein kann.

¹⁾ H. MENZEL, H. SCHULZ u. H. DECKERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 49.

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität,
September 1934.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1934.

Eine neue Art komplexer Platinverbindungen Drei- und fünfwertiges Platin. VII.

VON PRAFULLA CHANDRA RÂY UND NRIPENDRA NATH GHOSH¹⁾

Die Einwirkung verschiedener Basen auf $\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ und $\text{PtBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ ist bereits untersucht worden²⁾. Es ist auch gezeigt worden, daß bei gewöhnlicher Temperatur $\text{PtBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ und Pyridin verschiedene Produkte geben, von denen das eine — $\text{Pt}_3\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$ — in Aceton löslich ist³⁾. Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit der vergleichenden Untersuchung von $\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ und $\text{PtBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ bei Einwirkung von Pyridin unter gleichartigen Bedingungen sowie mit der Konstitution der entstehenden Produkte.

Behandelt man $\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ oder $\text{PtBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ mit Pyridin bei Raumtemperatur, so werden aus jedem Stoff hauptsächlich zwei Produkte erhalten. Die aus $\text{PtBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ entstehenden, nämlich



sind bereits beschrieben³⁾. $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ liefert



Es entspricht also empirisch (1) A dem (1) B und (2) A dem (2) B. Sowohl (1) A wie (1) B sind kristallisiert, in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und haben scharfe Schmelzpunkte. Die Verbindungen (2) A und (2) B sind beide löslich in Aceton und Chloroform und haben keine Schmelzpunkte.

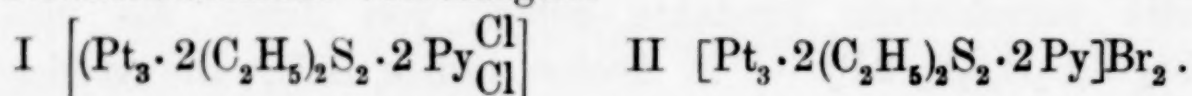
Die Leitfähigkeitsmessungen von $\text{Pt}_3\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$ und $\text{Pt}_3\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$ zeigen einen Unterschied, indem jene praktisch nicht dissoziiert ist, während diese in verdünnter Lösung merklich dissoziiert. Es zeigt sich aber eine plötzliche Zunahme der Leitfähigkeit bei einer 1/5195 m-Lösung, und der Wert wächst allmählich auf 245 bei 32°. Es ist bekannt, daß das maximale molare Leitvermögen von KJ (binärer Elektrolyt) in Aceton bei 25° 130,5 be-

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ P. CH. RÂY u. K. C. B. RÂY, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 329;
P. C. RÂY u. N. N. GHOSH, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 201.

³⁾ P. CH. RÂY u. N. N. GHOSH, l. c.

trägt¹⁾; ein anderer binärer Elektrolyt $\left[\frac{\text{CH}_3}{(\text{C}_2\text{H}_5)_2} > \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{HgJ}_3$ hat 114,8 bei 18,4° und ein dritter $[\text{HgJ}_3]\text{K}$ hat 174,7 bei 25,6°²⁾. Das starke Leitvermögen bei $(\text{HgJ}_3)\text{K}$ beruht auf der weiteren Dissoziation des Ions $(\text{HgJ}_3)'$ in HgJ_2 und J' . Es verhält sich also wie ein ternärer Elektrolyt in Aceton. Ähnlich ist es bei $\text{Pt}_3\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$; bei geringerer Verdünnung als 1/5195 m. ist es ein binärer und bei stärkerer Verdünnung ein ternärer Elektrolyt. Berücksichtigt man all diese Tatsachen, so lassen sich für $\text{Pt}_3\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$ (I) und $\text{Pt}_3\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$ (II) die folgenden Konstitutionsformeln vorschlagen:



Man darf schließen, daß der erwähnte Unterschied zwischen $\text{Pt}_3\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$ und $\text{Pt}_3\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$ auf den Unterschied in der Struktur von $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ und $\text{PtBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ zurückzuführen ist.

Behandelt man $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ oder $\text{PtBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ einzeln mit Pyridin in einem geschlossenen Rohr bei 120°, so verläuft die Reaktion in verschiedener Weise. Es werden die folgenden Verbindungen erhalten:

- | | |
|--|---|
| 1. Mit $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ | 2. Mit $\text{PtBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ |
| a) $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Py}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$ | a) $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Py}_2 \\ \text{Br}_2 \end{smallmatrix} \right]$ (nicht erhalten) |
| b) $[\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2$ | b) $[\text{PtPy}_4]\text{Br}_2$. |

Aus den Mutterlaugen bei diesen Versuchen erhält man nur teerartige Produkte. Die Bildung der erwähnten Verbindungen beweist die komplexe Natur von $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ und $\text{PtBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$, und der Mechanismus ihrer Bildung ist nicht leicht zu deuten.

Versuche

Darstellung von $\text{Pt}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$: Als man 3 g $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ in 7 cm³ Pyridin löste, und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur 5 Tage in lose verschlossener Flasche stehen ließ, schied sich allmählich ein Kristallanschuß aus. Die Kristalle wurden abfiltriert, zur Entfernung des unveränderten $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ mit heißem Chloroform und schließlich mit warmem Alkohol, heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Sie waren im gewöhnlichen organischen Lösungsmittel unlöslich und hatten den Schmelzpunkt 190°.

| | | | |
|--|-----------|----------|---------|
| Berechnet für $\text{Pt}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$: | 51,24% Pt | 9,31% Cl | 8,41% S |
| Gefunden: | 51,60% „ | 9,02% „ | 8,19% „ |

¹⁾ P. CH. RÂY u. K. KUMAR, Journ. chem. Soc. 119 (1921), 1643.

²⁾ P. CH. RÂY u. N. ADHIKARY, J. Indian chem. Soc. 7 (1930), 297.

Darstellung von $\text{Pt}_3\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$: Das pyridinreiche Filtrat der obigen Verbindung blieb mehr als eine Woche stehen und wurde dann filtriert, um noch etwa vorhandene Kristalle der ersten Verbindung zu entfernen; darauf fällte man mit Äther in großem Überschuß. Man sammelte den Niederschlag und zog ihn mit heißem Aceton auf. Beim Füllen des Acetonauszuges mit Äther erhielt man einen gelben Stoff, den man mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Äther wusch.

Berechnet für $\text{Pt}_3\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$: 55,28% Pt 6,71% Cl 12,08% S 2,65% N
Gefunden: 54,83% „ 7,00% „ 12,12% „ 2,58% „

Molares Leitvermögen von $\text{Pt}_3\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Py}$ in Aceton

| | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Liter/Mol | 216,4 | 432,8 | 865,6 | 5195 | 7788 | 21640 | 43280 |
| Mol. Leitvermögen | 46,25 | 60,7 | 80,9 | 182,2 | 186,2 | 225,6 | 245 |

Darstellung von $\left[\text{Pt}_{\text{Py}_2}^{\text{Cl}_2}\right]$: Als eine starke Lösung von 2 g $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ in Pyridin 2 Stunden lang in einem verschlossenen Rohr bei 120° erhitzt wurde, schied sich beim Abkühlen eine kristallinische Substanz aus. Diese wurde abgetrennt und mit Chloroform, heißem Alkohol und warmem Wasser, schließlich nochmals mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Die Verbindung enthielt keinen Schwefel und hatte den Schmelzpunkt 288°.

Berechnet für $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{Py}$: 45,75% Pt 16,74% Cl
Gefunden: 45,32% „ 17,01% „

Darstellung von $(\text{Pt} \cdot 4\text{Py})\text{Cl}_2$: Die Pyridinlösung von 3 g $\text{PtCl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ wurde 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt. Beim Abkühlen fand sich eine kristallinische Masse. Diese wurde filtriert, mit Chloroform und Äther gewaschen und schließlich mit heißem Wasser ausgezogen. Den Wasserauszug dampfte man im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure ein, wobei sich Kristalle bildeten, die man isolierte, mit Alkohol und Äther wusch und über H_2SO_4 trocknete; sie hatten den Schmelzpunkt 285°.

Berechnet für $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{Py}$: 33,46% Pt 12,28% Cl 9,62% N
Gefunden: 33,12% „ 12,15% „ 9,43% „

Darstellung von $(\text{Pt} \cdot 4\text{Py})\text{Br}_2$: 3 g $\text{PtBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ wurden in möglichst wenig Pyridin gelöst, und die Lösung 2 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt. Beim Abkühlen ergab sich eine weiße Masse, die filtriert und mit Chloroform und Äther gewaschen wurde. Der mit warmem Wasser hergestellte Auszug wurde wie bei der vorhergehenden Verbindung konzentriert, die entstehenden Kristalle gesammelt und über H_2SO_4 getrocknet; Schmelzpunkt 297°.

Berechnet für $\text{PtBr}_2 \cdot 4\text{Py}$: 29,06% Pt 23,84% Br 8,34% N
Gefunden: 29,12% „ 23,65% „ 8,07% „

Calcutta, University College of Science and Technology.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1934.

Über die Addition von Phosphorwasserstoff an Cu(I)- und Silberhalogenid

Von R. SCHOLDER und K. PATTOCK

Bei einer Untersuchung über Thiohydrate fanden W. BILTZ und E. KEUNECKE¹⁾, daß derartige, den Hydraten entsprechende Anlagerungsverbindungen mit H_2S nur in sehr beschränktem Umfang existieren, nämlich von den Halogeniden von Al, von $BeBr_2$, BeJ_2 , $TiCl_4$, $TiBr_4$ und $SnCl_4$. Allgemein kommen sie zur Auffassung, daß nur Molekülgitter H_2S anzulagern vermögen. Ganz entsprechende Verhältnisse fand R. HÖLTJE²⁾ bei seinen Untersuchungen über die Addition von PH_3 an Halogenide. Auch hier treten nur Salze mit Molekülgittern unter Aufnahme von PH_3 in Reaktion, nämlich Halogenide von Ti(IV), Sn(IV) und Al. Die gegenüber H_2O bzw. NH_3 stark verminderte Additionsfähigkeit von H_2S bzw. PH_3 erklärt sich nach den genannten Autoren durch deren geringeres Dipolmoment.

Der Auffassung von R. HÖLTJE, daß nur Molekülgitter PH_3 anlagern können, widerspricht eine ältere, auch von R. HÖLTJE erwähnte Beobachtung von J. RIBAN³⁾, der aus salzsaurer $CuCl$ -Lösung die Verbindung $CuCl \cdot PH_3$ erhielt. Die Kupfer(I)-halogenide und ebenso das aus wäßriger Lösung gefällte Silberjodid, die in Gittern des Zinkblendetyps kristallisieren, besitzen keinesfalls ein Molekülgitter, sondern ein Ionengitter; GRIMM und SOMMERFELD vermuten, daß die Gitterpunkte des Zinkblendetyps durch nichtionisierte Atome besetzt sind.

Bei einer Untersuchung über die Bildung von Kupferphosphid aus Cu(I)-salz und PH_3 beobachteten wir erneut die von J. RIBAN beschriebenen weißen Kristalle und versuchten darauf, allgemein die Frage nach der Addition von PH_3 an Cu(I)-halogenid und auch an Silberhalogenid zu klären.

¹⁾ W. BILTZ u. E. KEUNECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 171.

²⁾ R. HÖLTJE, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 241; **197** (1931), 93; **209** (1932), 241.

³⁾ J. RIBAN, Compt. rend. **88** (1879), 581.

Die unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen bei der Einwirkung von PH_3 auf Lösungen von Cu(I)- und Silberhalogenid eintretende Phosphidbildung kann durch Kühlung verhindert werden. Die Verschiebung des Gleichgewichts $\text{CuX} + \text{PH}_3 \rightleftharpoons \text{CuX} \cdot \text{PH}_3$ nach rechts wird durch erhöhte PH_3 -Konzentration der Lösung begünstigt. Man nimmt daher als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern Alkohol, in dem PH_3 wesentlich löslicher ist. Cu(I)- und Ag-Halogenide, besonders AgJ, lösen sich in mit höchst konzentrierter Halogenwasserstoffsäure versetztem Alkohol völlig ausreichend. Leitet man in eine solche Lösung PH_3 ein, so wird das Gas zunächst stark absorbiert; später scheidet sich die gesuchte PH_3 -Additionsverbindung kristallin ab. Bei der Isolierung der Phosphoniakate ist zu beachten, daß schon bei mäßiger Temperaturerhöhung leicht intramolekulare Umsetzung zu Phosphid oder infolge Erhöhung der PH_3 -Tension partieller Zerfall eintreten kann.

PH_3 -Kupfer(I)-halogenide

a) **$\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$** . — 40 g frisch dargestelltes CuCl wurden in 200 cm³ Alkohol und 100 cm³ konzentrierter Salzsäure gelöst. In die auf -15° ständig gekühlte Lösung wurde, nachdem die Luft aus der Apparatur durch reinen N_2 verdrängt war, PH_3 eingeleitet, das aus AlP und verdünnter H_2SO_4 entwickelt wurde und von P_2H_4 gereinigt war. Nach anfänglicher starker PH_3 -Adsorption schieden sich sehr reichlich weiße Kristalle aus, die auf gekühlter Nutsche abgesaugt, mit gekühltem Alkohol und Äther gewaschen und kurz auf Ton getrocknet wurden.

Gefunden: 47,82% Cu, 26,80% Cl, 22,77% P; Cu : Cl : PH_3 = 1 : 1,00 : 0,98
Berechnet: 47,77% Cu, 26,65% Cl, 23,31% P

Man kann die Verbindung auch aus Kupfer(II)-chlorid herstellen. In 100 cm³ bei 0° mit PH_3 gesättigten Alkohol läßt man langsam eine Lösung von 34 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 cm³ Alkohol zutropfen; gleichzeitig wird weiter lebhaft PH_3 in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Die einfallenden Tropfen der tiefdunkelgrünen CuCl_2 -Lösung werden über olivbraun rasch farblos. Nachdem alles CuCl_2 zugegeben ist, scheidet sich bald $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ in farblosen Nadeln ab (Gef.: 48,28% Cu, 25,88% Cl, 23,21% P).

Die Ausbeute wird durch Kühlen auf etwa -18° erheblich gesteigert. Läßt man die Fällung unter der Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entweicht PH_3 ; gleichzeitig tritt Dunkelfärbung der Kristalle infolge Bildung von Cu_3P ein. Beim trocknen Erhitzen verpufft die Substanz.

Setzt man das Einleiten von PH_3 bei -18° lange Zeit fort, so lösen sich die Kristalle von $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ wieder restlos auf. Versuche, die in dieser Lösung enthaltene neue, zweifellos PH_3 -reichere Verbindung zu isolieren, mußten aufgegeben werden, da diese sehr stark PH_3 -haltigen alkoholischen Lösungen an der Luft sehr leicht explodieren. Vermutlich enthält diese mit sehr viel PH_3 bei tiefer Temperatur erzielte Lösung ein höheres Phosphoniakat von CuCl , vielleicht auch ein Phosphonium-Cu(I)-Doppelhalogenid.

b) **$\text{CuBr} \cdot \text{PH}_3$** . — Die Darstellung dieser Verbindung ist nach den beiden bei $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ angegebenen Methoden möglich.

1. 150 cm³ Alkohol werden bei -10° mit PH_3 gesättigt und tropfenweise mit einer Lösung von 22 g CuBr_2 in 100 cm³ Alkohol versetzt. Es tritt sofort Ausscheidung eines rein weißen kristallinen Körpers ein. Unter dem Mikroskop erkennt man zu viereckigen Paketen aggregierte Stäbchen. Weiter behandelt wie bei $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ angegeben. Analyse in Tabelle 1, Nr. 1.

2. In eine auf 0° gekühlte Lösung von 10 g CuBr in 150 cm³ Alkohol 50 cm³ H_2O und 65 cm³ 65%iger HBr wurde PH_3 eingeleitet. Nach 2 Stunden war eine sehr reichliche Kristallabscheidung vorhanden.

In einem Teil (Nr. 2a) wurde $\text{Cu} : \text{P}$ feucht bestimmt; das übrige wurde über Nacht auf Ton im leeren Exsikkator getrocknet. Dabei ging schon etwas PH_3 verloren, wie Nr. 2b zeigt.

Tabelle 1

| Nr. | % Cu | % Br | % P | Cu : Br : P |
|------|-------|-------|-------|-----------------|
| 1 | 35,97 | 45,60 | 17,56 | 1 : 1,01 : 1,0 |
| 2a | — | — | — | 1 : — : 0,98 |
| 2b | 37,01 | 47,90 | 15,46 | 1 : 1,03 : 0,86 |
| Ber. | 35,81 | 45,01 | 17,48 | |

Das Bromid besitzt bei gleicher Temperatur eine höhere PH_3 -Tension als das Chlorid. Das Verhältnis $\text{Cu} : \text{PH}_3 = 1 : 1,0$ findet man beim Bromid mit Sicherheit nur beim feucht analysierten Präparat. Nach dreitägigem Liegen im leeren Exsikkator war das meiste PH_3 abgegeben. Dagegen zeigt das Bromid geringere Tendenz zur Phosphidbildung, so daß man auch bei 0° stets rein weiße Kristalle bekommt. Beim Übergießen mit Wasser tritt allmählich, mit Ammoniak sofort unter Aufbrausen Phosphidbildung ein. Auch die bei Gegenwart von überschüssiger HBr gefällte Verbindung $\text{CuBr} \cdot \text{PH}_3$ geht beim weiteren Einleiten von PH_3 bei -10°C all-

mählich vollständig in Lösung, allerdings sehr viel langsamer als $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$.

c) $\text{CuJ} \cdot 2\text{PH}_3$. — Die ersten Versuche zur Darstellung einer Additionsverbindung aus CuJ und PH_3 wurden in ganz ähnlicher Weise wie mit CuCl und CuBr durchgeführt. In tiefgekühltem Alkohol wurde frisch dargestelltes CuJ aufgeschlämmt und durch Zugabe von mehr oder weniger 70%iger Jodwasserstoffsäure ganz oder auch nur teilweise in Lösung gebracht. Dann wurde bei 0 bzw. -15°C PH_3 eingeleitet. Auf diese Weise erhält man perlmutterglänzende Blättchen, die auf Grund ihres qualitativen Verhaltens das gesuchte Additionsprodukt sein mußten. Sie wurden nach dem Waschen schnell auf Ton getrocknet. Die Analyse ergab zwar stets $\text{Cu} : \text{J} = 1 : 0,98\text{—}1,01$, aber für PH_3 schwankende Verhältniszahlen unter 1. Die PH_3 -Tension ist beim Jodid schon so groß, daß unter Umständen beim Waschen, stets beim Trocknen wechselnde, aber stets beträchtliche PH_3 -Verluste eintreten. Bei den weiteren Versuchen wurde daher die kristalline Ausscheidung sofort feucht analysiert. Die nachfolgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der unter wechselnden Bedingungen durchgeführten zahlreichen Versuche.

Tabelle 2

| Nr. | Ansatz | | | | Temp. in $^\circ \text{C}$ | $\text{Cu} : \text{PH}_3$ im Präparat | Bemerkungen |
|-----|----------------|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|-----------------|
| | g CuJ | cm^3 Alk. | cm^3 H_2O | cm^3 $\text{HJ}^1)$ | | | |
| 1 | 5 | 50 | — | 0 | 0 | 1 : 1,66 | 1 mal gewaschen |
| 2 | 5 | 50 | — | 1 | 0 | 1 : 1,66 | 1 „ „ |
| 3 | 5 | 50 | — | 5 | 0 | 1 : 1,60 | 3 „ „ |
| 4 | 5 | 50 | — | 10 | 0 | 1 : 1,87 | 1 „ „ |
| 5 | 5 | 50 | — | 15 | 0 | 1 : 1,71 | 3 „ „ |
| 6 | 5 | 50 | — | 25 | 0 | 1 : 1,95 | 1 „ „ |
| 7a | 5 | 50 | — | 35 | 0 | 1 : 1,99 | 1 „ „ |
| 7b | 5 | 50 | — | 35 | 0 | 1 : 1,48 | 9 „ „ |
| 8 | 5 | 50 | — | 3 | +18 | 1 : 0,09 | 3 „ „ |
| 9 | 5 | 50 | — | 10 | +18 | 1 : 0,03 | 3 „ „ |
| 10 | 5 | 50 | — | 0 | -16 | 1 : 0,90 | 3 „ „ |
| 11 | 5 | 50 | — | 5 | -16 | 1 : 1,37 | 3 „ „ |
| 12 | 5 | 50 | — | 10 | -16 | 1 : 1,73 | 3 „ „ |
| 13 | 5 | 25 | 25 | 0 | 0 | — | Phosphid! |
| 14 | 5 | 25 | 25 | 5 | 0 | 1 : 1,59 | 1 mal gewaschen |
| 15 | 5 | 0 | 50 | 1 | 0 | 1 : 0,62 | 1 „ „ |
| 16 | 5 | 0 | 50 | 5 | 0 | 1 : 0,84 | 1 „ „ |
| 17 | 5 | 0 | 50 | 10 | 0 | 1 : 1,70 | 1 „ „ |
| 18 | 5 | 0 | 50 | 20 | 0 | 1 : 1,91 | 1 „ „ |

In den Versuchen 6, 7a und 18 wird offensichtlich die Grenzzahl der PH_3 -Addition, nämlich 2 Mol PH_3 auf 1 CuJ erreicht.

¹⁾ 70%ige Säure.

Alle übrigen PH_3 -Zahlen liegen unter 2 und zeigen sehr verschiedene Werte. Ob hier Gemenge niedrigerer Phosphoniakate vorliegen oder Gemenge von $\text{CuJ} \cdot 2\text{PH}_3$ mit nicht umgesetztem CuJ — CuJ war vielfach nicht gelöst, sondern nur aufgeschlämmt — bleibt offen. Versuche, das dem $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ entsprechende Monophosphin von CuJ darzustellen, schlugen fehl. Die Versuche zeigen, daß bei Zimmertemperatur kein PH_3 aufgenommen wird; andererseits genügt eine Erniedrigung der Temperatur auf 0° völlig. Mit steigendem Zusatz an HJ steigt in Alkohol und in H_2O die PH_3 -Verhältniszahl an, so daß man die Verbindung $\text{CuJ} \cdot 2\text{PH}_3$ am besten aus alkoholischer Lösung bei 0° unter Zusatz von sehr viel 70%iger HJ darstellt. Sie verliert schon bei längerem Waschen leicht PH_3 (vgl. Nr. 7a und 7b). Bei Zimmertemperatur wird die PH_3 -Abgabe sehr stark (bei Nr. 12 nach 4tägigem Liegen im leeren Exsikkator gef. $\text{Cu} : \text{PH}_3 = 1 : 0,71$).

Dieselbe Verbindung $\text{CuJ} \cdot 2\text{PH}_3$ erhält man auch noch auf anderem Wege durch doppelte Umsetzung einer $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ -Lösung, wie man sie bei tiefer Temperatur mit sehr viel PH_3 erhält (vgl. S. 252), mit in wäßrigem Alkohol gelöstem Kaliumjodid.

8,5 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 75 cm³ Alkohol gelöst; bei -15°C wurde in diese Lösung PH_3 eingeleitet. Nach Wiederauflösung des primär ausfallenden $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$ wurde eine Lösung von 12 g KJ in 25 cm³ Wasser und 25 cm³ Alkohol eingetropft. Der dabei entstehende Niederschlag wurde nach Anstieg der Temperatur auf 0° abgesaugt und mit Alkohol 2mal gewaschen.

Gefunden: $\text{Cu} : \text{PH}_3 = 1 : 2,05$.

Die Verbindung $\text{CuJ} \cdot 2\text{PH}_3$ kann mit Wasser übergossen werden, ohne daß Dunkelfärbung eintritt. Beim Übergießen mit Ammoniak dagegen beobachtet man sofortige Schwarzfärbung und gleichzeitige starke Gasentwicklung. Alle drei PH_3 -Additionsverbindungen sind in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol unlöslich. Die aufgefundenen Verbindungen entsprechen Ammoniakaten¹⁾ gleicher Zusammensetzung.

Addition von Phosphorwasserstoff an Silberhalogenid

Die mit AgCl , AgBr und AgJ durchgeführten Versuche ergaben nur beim AgJ einen präparativen Erfolg. Schon die ersten Versuche zeigten, daß die Additionsverbindung von AgJ mit PH_3 sehr zersetzlich ist. Leitet man in eine alkoholische Lösung von Jodsilber, hergestellt aus 6 g AgJ , 50 cm³ Alkohol und 8 cm³ 70%iger Jodwasser-

¹⁾ Vgl. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 97.

stoffsäure, bei -18° PH_3 ein, so entsteht im Verlauf von 2 Stunden ein rein weißer, körniger Niederschlag. Dieser wurde bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und mit Alkohol von gewöhnlicher Temperatur gewaschen. Das Präparat färbte sich dabei gelb; es gab zwar noch die qualitativen Reaktionen auf PH_3 : starke Verpuffung beim Erhitzen, Schwarzfärbung und gleichzeitiges Aufschäumen beim Übergießen mit Ammoniak, enthielt aber nur noch 0,98% P. Um die nachträgliche Zersetzung der PH_3 -Jodsilber-Additionsverbindung zu verhindern, wurde in einem neuen Versuch die weiße Fällung auf einer mit Kältemischung gekühlten Nutsche abgesaugt und 4mal mit tief gekühltem Alkohol gewaschen, dem einige Tropfen wäßriger 70%iger Jodwasserstoffsäure und etwas PH_3 zugesetzt waren. Der noch feucht zur Analyse gebrachte schneeweiße Niederschlag ergab $\text{AgJ} : \text{PH}_3 = 1 : 0,49$.

Ein weiterer Versuch mit 8 g AgJ in 42 cm^3 Alkohol und 8 cm^3 HJ (70%ig) bei -14 bis -18° lieferte feucht analysiert: $\text{AgJ} : \text{PH}_3 = 1 : 0,51$.

Bei einem 3. Versuch wurde das Präparat erst mit tief gekühltem Alkohol, dann mit gekühltem Äther gewaschen; darauf blieb es kurze Zeit an der Luft, bis die Hauptmenge des Äthers verdampft war. Eine sofort abgewogene Probe lieferte 92,33% AgJ , während sich für $2 \text{AgJ} \cdot \text{PH}_3$ 93,25% errechnen. In Übereinstimmung mit den Versuchen, bei denen nur die PH_3 -Verhältniszahl festgestellt wurde, ergibt sich also, daß die dargestellte weiße Verbindung die Zusammensetzung $2 \text{AgJ} \cdot \text{PH}_3$ hat. Ein entsprechendes Ammoniakat des Jodsilbers wurde von W. BILTZ und W. STOLLENBERK¹⁾ beschrieben.

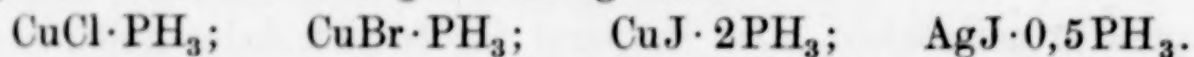
Zahlreiche Versuche zur Darstellung einer PH_3 -Additionsverbindung von AgCl oder AgBr schlugen fehl. Leitet man in eine tiefgekühlte Lösung von AgBr in konzentrierter alkoholischer oder auch wäßriger Bromwasserstoffsäure PH_3 ein, so erhält man bei -17 bis -18° nach längerem Einleiten zwar eine weiße, kristalline Fällung, die jedoch nur Spuren von AgBr enthält und nichts anderes als Phosphoniumbromid ist. Ebenso wenig reagierte frisch gefälltes, in Alkohol und Bromwasserstoffsäure aufgeschlämmtes AgBr mit dem lange Zeit bei -15 bis -18° unter Schütteln durchgeleiteten PH_3 .

Weiterhin wurden Versuche mit AgCl durchgeführt, bei denen dieses entweder in alkoholischer Salzsäure aufgeschlämmt oder in einer konzentrierten Lösung von KCl oder in einer gesättigten alkoholischen Lösung von LiCl bzw. CaCl_2 gelöst wurde. Bei keinem dieser Versuche ergab sich eine Addition von PH_3 .

¹⁾ W. BILTZ u. W. STOLLENBERK, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 174.

Erörterung der Versuchsergebnisse

Durch die vorliegenden Versuche ist die Existenz folgender PH_3 -Additionsverbindungen sichergestellt:



Ob beim CuCl und CuBr noch ein höheres Phosphoniakat existiert, ist fraglich. Ebenso ergaben sich aus unseren Versuchen keine Anhaltspunkte für eine Additionsverbindung von CuJ , die weniger als 2PH_3 enthalten würde. Die zahlreichen, negativ verlaufenen Versuche zur Darstellung von PH_3 -Additionsverbindungen von AgCl und AgBr lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß von den drei Silberhalogeniden tatsächlich nur $\text{AgJ} \cdot \text{PH}_3$ zu addieren vermag. Damit geht parallel, daß AgCl und AgBr Steinsalzgitter besitzen, AgJ und ebenso CuCl , CuBr und CuJ dagegen Zinkblendegitter.

Aus den Dissoziationswärmen und den absoluten Zersetzungstemperaturen, die von W. BILTZ¹⁾ für die Ammoniakate der Cu(I) - und Ag -Halogenide angegeben wurden, folgt, daß bei den Monamminen die Stabilität vom Chlorid zum Jodid abnimmt. Die qualitativen Beobachtungen über die Stabilität der Cu(I) -Halogenid-Phosphoniakate stimmen damit überein. $\text{CuBr} \cdot \text{PH}_3$ hat bei Zimmertemperatur eine höhere PH_3 -Tension als $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$. Die Diammine wiederum haben eine höhere Tension als die Monamine, entsprechend ist auch die PH_3 -Tension von $\text{CuJ} \cdot 2\text{PH}_3$ größer als die von $\text{CuBr} \cdot \text{PH}_3$. Das hypothetische Monophosphin von CuJ könnte vielleicht bei einem tensimetrischen Abbau von $\text{CuJ} \cdot 2\text{PH}_3$ bei tiefer Temperatur gefaßt werden. Bei Zimmertemperatur ist es unbeständig.

$\text{AgCl} \cdot 1\text{NH}_3$ und $\text{AgJ} \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$ sind nach W. BILTZ (l. c.) nahezu gleich stabil. Unter der Voraussetzung analoger Verhältnisse bei der PH_3 -Addition müßte also von den Monophosphinen der Silberhalogenide wenigstens $\text{AgCl} \cdot \text{PH}_3$ darstellbar sein. Daß dies nicht gelang, spricht sehr für den maßgeblichen Einfluß des Kristallgitters auf die PH_3 -Addition. Die Theorie von R. HÖLTJE (l. c.), daß nur Halogenide mit Molekülgitter PH_3 aufnehmen, muß nach unseren Versuchen dahin erweitert werden, daß Ionengitter (nach GRIMM und SOMMERFELD — Atomgitter) speziell vom Zinkblendetypus ebenfalls PH_3 aufnehmen können.

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 130 (1923), 93.

Halle a. d. S., Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. September 1934.

Über die Zusammensetzung und Konstitution der Alkalialuminate

(Sind die Aluminate Hydroxoverbindungen?)

Von P. JUCAITIS

Mit 3 Figuren im Text

I. Ergebnisse der direkten Analyse von Alkalialuminaten

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde berichtet über die Darstellung von künstlichem Hydrargillit sowie über dessen (und des Bayerits) Lösungsgleichgewichte in Kali- und Natronlauge verschiedener Konzentration. Es wurde festgestellt, daß zwei Äste der Löslichkeitskurve existieren, welche sich in einem spitzen Maximum schneiden. Rechts von diesem treten nur die entsprechenden Aluminate als feste Phase auf, und zwar primäres (Mono-)Kaliumaluminat bzw. primäres (Mono-) und tertiäres (Tri-)Natriumaluminat, links davon kristallisiertes $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Die Zusammensetzung der Bodenkörper wurde einerseits durch direkte Analyse²⁾ ermittelt, wobei Wasser als Differenz bestimmt wurde. Sie sind hygroskopisch und kohlensäureempfindlich, und dürfen deshalb nicht gewaschen werden. Man kann sie unter dem Dampfdruck ihrer Mutterlauge (unter Ausschluß der Luftkohlensäure) absaugen oder aber auch schnell zwischen Fließpapier oder auf dem Tonteller abpressen.

Aus der Tabelle 10 der genannten Arbeit³⁾ ist zu ersehen, daß die so ermittelte Zusammensetzung der Kalialuminate etwa folgender Formel entspricht: $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1-1,3 \text{ K}_2\text{O} : 3,3-5,7 \text{ H}_2\text{O}$, daß also die Kristalle der meisten Kaliumaluminate sicher noch große Mengen von freiem Alkali und wahrscheinlich auch „hygroskopisches Wasser“ festhielten, — wobei zu bemerken ist, daß Kaliumaluminat N 6 von der Formel $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ K}_2\text{O} : 3,3 \text{ H}_2\text{O}$ offenbar die theoretisch „richtigste“ Zusammensetzung aufwies.

¹⁾ R. FRICKE u. P. JUCAITIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 129ff.

²⁾ Nach FRICKE u. MEYRING, Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 127.

³⁾ R. FRICKE u. P. JUCAITIS, l. c., S. 142.

Hier seien noch einige Analysendaten der Mono-Natriumaluminat hinzugefügt.

Tabelle 1
Primäres (Mono-)Natriumaluminat

| Nr. | Prozentgehalt der Mutterlauge an Na_2O | Prozentgehalt d. Bodenkörpers | | Molare Zusammensetz. des Bodenkörpers | | | Temperatur, bei welcher die Aluminate dar- gestellt sind in °C |
|-----|--|----------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|------------------------------|--|
| | | an Na_2O | an Al_2O_3 | Mole Al_2O_3 | Mole Na_2O | Mole H_2O | |
| 1 | 21,78 | 29,8 | 45,5 | 1 | 1,07 | 3,08 | 30 |
| 2 | 21,95 | 25,0 | 46,6 | 1 | 1 | 4,75 | 30 |
| 3 | 27,29 | 27,3 | 37,69 | 1 | 1,19 | 5,28 | 30 |
| 4 | 36,17 | 29,4 | 43,1 | 1 | 1,1 | 3,6 | 30 |
| 5 | 30,22 | 28,77 | 33,8 | 1 | 1,4 | 4,8 | 56 |
| 6 | 34,05 | 29,5 | 44,14 | 1 | 1,1 | 3,38 | 60 |
| 7 | 37,16 | 29,9 | 32,1 | 1 | 1,6 | 6,6 | 30 |
| 8 | 24,38 | 26,2 | 29,05 | 1 | 1,46 | 8,6 | 60 |

Tabelle 2
Tertiäres (Tri-)Natriumaluminat

| Nr. | Prozentgehalt der Mutterlauge an Na_2O | Prozentgehalt d. Bodenkörpers | | Molare Zusammensetz. des Bodenkörpers | | | Temperatur, bei welcher die Aluminate dar- gestellt sind in °C |
|-----|--|----------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|------------------------------|--|
| | | an Na_2O | an Al_2O_3 | Mole Al_2O_3 | Mole Na_2O | Mole H_2O | |
| 1 | 37,96 | 33,2 | 16,9 | 1 | 3,2 | 16,7 | 30 |
| 2 | 43,90 | 37,5 | 20,0 | 1 | 3,09 | 12 | 60 |
| 3 | 44,20 | 40,78 | 20,1 | 1 | 3,34 | 11 | 60 |
| 4 | — | 40,4 | 20,45 | 1 | 3,25 | 10,85 | 60 |
| 5 | 38,56 | 40,4 | 15,86 | 1 | 4,1 | 15,5 | 30 |
| 6 | 41,10 | 44,19 | 14,36 | 1 | 4,75 | 17 | 30 |
| 7 | 40,15 | 39,09 | 15,28 | 1 | 4,2 | 16,8 | 30 |
| 8 | 40,87 | 39,1 | 13,36 | 1 | 4,8 | 19,2 | 30 |
| 9 | 41,23 | 45,56 | 14,95 | 1 | 5 | 15 | 30 |

Man sieht, daß bei den Mono-Natriumaluminaten die Zahl der Na_2O -Moleküle pro $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ in vielen Fällen nur wenig über 1 liegt, in einigen Fällen sogar praktisch mit 1 übereinstimmt. Die kleinste Zahl der H_2O -Moleküle pro $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ betrug 3,08, im übrigen ist der Wassergehalt (ebenfalls als Differenz bestimmt) sehr schwankend (zwischen 3,08 und 8,6 Mol).

Noch komplizierter liegen die Verhältnisse beim (vermutlichen) tertiären Natriumaluminat: die Zahl der Na_2O -Moleküle pro $1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ lag in vielen Fällen nur wenig über 3, sonst aber schwankte sie zwischen 3,09 und 5 (also zwischen „Tri- und Fünf-Aluminat“). Die Zahl der H_2O -Moleküle lag zwischen 10,85 und 19,2. Durch Absaugen unter dem Wasserdampfdruck der Mutterlauge (oder Trocknen auf dem Tonteller bzw. zwischen Filtrierpapier) konnte man das

adsorbierte oder eingeschlossene Alkali + Wasser nicht entfernen. Man kann also aus den Befunden der direkten Analyse nur auf die ungefähre Zusammensetzung der Alkalialuminate schließen.

Jedoch läßt sich bei den primären Aluminaten das überschüssige Alkali, ohne daß man Hydrolyse zu befürchten braucht, durch Waschen mit absolutem Alkohol entfernen. So hatte z. B. ein Kaliumaluminat von der Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,35 \text{ K}_2\text{O} : 5,6 \text{ H}_2\text{O}$ und ein Na-1-Aluminat $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,29 \text{ Na}_2\text{O} : 5,2 \text{ H}_2\text{O}$ nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen unter absolutem Alkohol und zweimaligem Nachwaschen auf der Nutsche auf ein 1 Mol Al_2O_3 nur noch 1,015 Mol K_2O bzw. 1,028 Mol Na_2O . Der Wassergehalt der Präparate ging aber nur wenig herunter¹⁾.

Das Tri-Natriumaluminat darf mit absolutem Alkohol nicht gewaschen werden, weil es hierbei NaOH bis zum primären Aluminat herunter abgibt. Es verträgt aber das Waschen mit absolutem Äther. Hierbei wird aber natürlich das Tri-Aluminat nur etwas trockner, pulveriger, ohne daß der Gehalt an Na_2O kleiner wird. Ein Aluminat mit 5 Na_2O pro Al_2O_3 hatte nach dem Waschen mit Xylol und schließlich mit Äther immer noch die Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ Na}_2\text{O} : 14,9 \text{ H}_2\text{O}$.

2. Bestimmung der Zusammensetzung von Alkalialuminaten nach der Restmethode von Schreinemakers

Um eine präzisere Vorstellung von der Zusammensetzung der Alkalialuminate (besonders auch hinsichtlich des Wassergehaltes) zu gewinnen, wurden mehrere neue Untersuchungsreihen nach der Restmethode von SCHREINEMAKERS durchgeführt²⁾.

Die Lösungsansätze wurden bereitet aus reinem kristallisiertem $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd in Stangen pro analysi Merck, welches in ausgekochtem destillierten Wasser zur erforderlichen Normalität aufgelöst wurde³⁾. Geschüttelt wurde in Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Geräteglas bei 30°C im allgemeinen 3 Monate⁴⁾. Nach dieser Zeit ließ ich die Proben im Thermostaten für die Dauer von 1—2 Wochen absitzen und analysierte

¹⁾ Kaliumaluminat behielt 4,5, Natriumaluminat 4,75 Mol H_2O .

²⁾ F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. phys. Chem. 11 (1893), 75. Vgl. auch die oben zitierte Arbeit von R. FRICKE u. P. JUCAITIS, S. 143—144.

³⁾ Vgl. auch R. FRICKE u. P. JUCAITIS, l. c. (Arbeitsmethodik, Präparate und Analysenmethode siehe dort).

⁴⁾ Bezüglich der Widerstandsfestigkeit von Jenaer Geräteglas gegen die in Frage kommenden Laugen vgl. bei R. FRICKE u. P. JUCAITIS, l. c.

dann die überstehende klare Lösung sowie die „Reste“. Letztere wurden durch weitgehendes Abgießen der Lösung vom Bodenkörper bei der Versuchstemperatur erhalten.

Vergleichshalber wurde für einige Untersuchungsreihen das Aluminiumhydroxyd (meist Bayerit) in den betreffenden Alkalilaugen in der Wärme gelöst und noch warm unter Fernhaltung der Luftkohlendensäure durch Faltenfilter filtriert. Einige so bereitete Ansätze wurden ebenfalls geschüttelt, die übrigen im Thermostaten bei 30°C für die Dauer von 3 Monaten stehen gelassen und nur zeitweise (etwa 1mal wöchentlich) mit der Hand kurze Zeit geschüttelt.

Kaliumaluminate

Die Resultate einer solchen Untersuchungsreihe im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--H}_2\text{O}$ finden sich in Tabelle 3 und sind in Fig. 1 (S. 261) graphisch dargestellt¹⁾.

Tabelle 3

| Nr. | Zusammensetzung der Lösung | | Zusammensetzung des Restes | | Bemerkungen |
|-----|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|--|
| | % K_2O | % Al_2O_3 | % K_2O | % Al_2O_3 | |
| 1 | 30,21 | 15,58 | 32,75 | 23,97 | Die Reste 1—5 sind erhalten durch Auflösen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in d. Wärme u. Stehenlassen im Luft-Thermostaten bei 30° C |
| 2 | 30,87 | 12,51 | 34,09 | 25,84 | |
| 3 | 31,65 | 10,90 | 34,63 | 24,98 | |
| 4 | 32,03 | 9,79 | 35,02 | 25,31 | |
| 5 | 32,40 | 8,62 | 34,95 | 23,52 | |
| 6 | 35,67 | 4,68 | 36,66 | 21,59 | |
| 7 | 38,38 | 3,93 | 38,12 | 20,40 | |
| 8 | 39,40 | 3,01 | 38,71 | 22,02 | |
| 9 | 41,25 | 2,20 | 39,77 | 20,39 | |
| 10 | 43,86 | 1,73 | 41,22 | 19,26 | |
| 11 | 44,74 | 1,26 | 42,10 | 16,75 | |
| 12 | 45,41 | 1,80 | 42,13 | 18,88 | |
| 13 | 46,06 | 1,25 | 42,50 | 18,97 | |
| 14 | 47,83 | 0,92 | 42,91 | 20,74 | |

Wie man sieht, schneiden sich die Verbindungslinien der Lösungs- und Restpunkte ungefähr bei 40,9% Al_2O_3 und 37,9% K_2O (in einer anderen Untersuchungsreihe 41,1% Al_2O_3 , 38% K_2O , 20,90% H_2O), was ziemlich genau der Zusammensetzung des Kaliumaluminates $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{K}_2\text{O} : 2,94\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Wenn auch die andere Untersuchungsreihe nur auf 2,88 Mol H_2O hinwies, so ist hier doch wohl der Schluß berechtigt, daß das primäre (Mono-)Kaliumaluminat rund

¹⁾ Die Ansätze wurden bereitete entweder durch Schütteln von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in 12—15,5 normaler Kalilauge (z. B. 2—8 g Al_2O_3 auf 15 cm³ 14 n-KOH), oder durch Auflösen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Kalilaugen verschiedener Konzentration (evtl. nach Filtration) und Stehenlassen (2—3 Monate) bei 30°C.

3 Moleküle Wasser pro 1 Al_2O_3 enthält (vgl. hierzu weiter unten). Eine bessere Übereinstimmung ist kaum möglich, da die Restlinien sich wegen der Schwierigkeiten der Vorbereitung der Substanzen zur Analyse nicht haarscharf in einem Punkt schneiden.

Primäres (Mono-)Natriumaluminat

Die Resultate der Restmethode im Gebiet des Mono-Natriumaluminates finden sich in Tabelle 4 und sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 4

| Nr. | Zusammensetzung der Lösung | | Zusammensetzung des Restes | | Bemerkungen |
|-----|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--|
| | % Na_2O | % Al_2O_3 | % Na_2O | % Al_2O_3 | |
| 1*) | 21,52 | 22,10 | 28,15 | 43,41 | *) Sehr harte Kruste, erhalten durch Stehenlassen konz. Aluminatlösung |
| 2 | 22,30 | 11,33 | 25,04 | 25,22 | |
| 3 | 24,60 | 5,75 | 26,50 | 21,50 | |
| 4 | 26,82 | 4,00 | 28,21 | 25,02 | |
| 5 | 27,14 | 3,80 | 28,29 | 22,78 | |
| 6 | 28,55 | 3,05 | 28,90 | 17,51 | |
| 7 | 29,06 | 2,01 | 29,35 | 19,53 | |
| 8 | 30,08 | 2,46 | 30,05 | 21,49 | |
| 9 | 33,48 | 1,79 | 31,78 | 24,00 | |
| 10 | 37,74 | 1,38 | 35,50 | 15,58 | |
| 11 | 35,47 | 0,91 | 33,91 | 14,38 | |
| 12 | 36,98 | 0,69 | 34,74 | 16,26 | |
| 13 | 37,20 | 0,80 | 35,15 | 14,95 | |

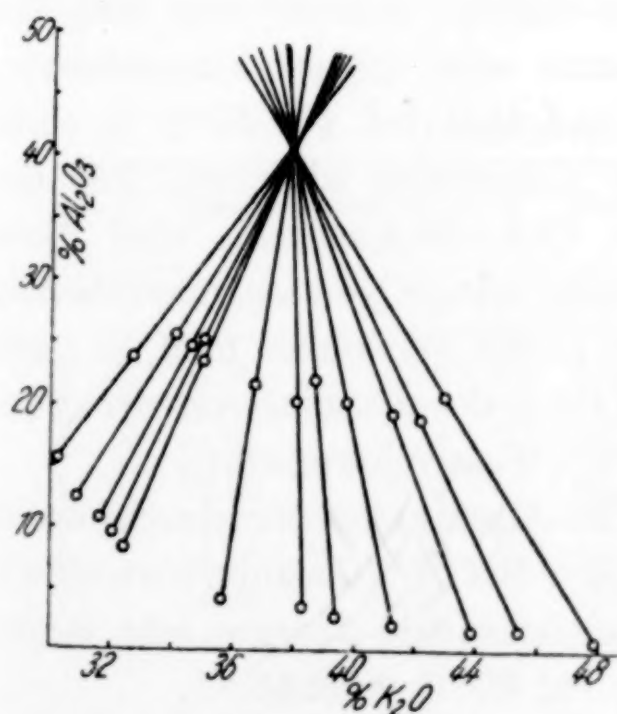


Fig. 1

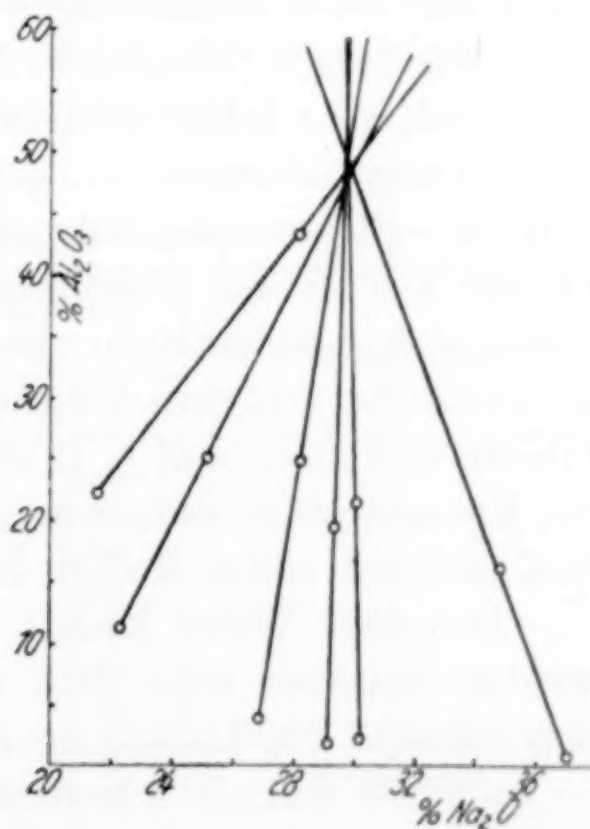


Fig. 2

Wie man sieht, schneiden sich die Verbindungslinien ungefähr bei 49% Al_2O_3 und 29,8% Na_2O , was einem Aluminat von der Formel: $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{Na}_2\text{O} : 2,43\text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde.

Einige andere von mir durchgeführte Untersuchungsreihen führten zu folgenden Formeln für primäres (Mono-)Natriumaluminat: $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ Na}_2\text{O} : 2,27 \text{ H}_2\text{O}$ und $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ Na}_2\text{O} : 2,62 \text{ H}_2\text{O}$. Eine bessere Übereinstimmung ist auch hier aus den gleichen Gründen wie beim Mono-Kaliumaluminat kaum möglich. Die entsprechende Untersuchungsreihe von H. HUMME und K. MEYRING¹⁾ führte zu der Mono-Natriumaluminatformel $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ Na}_2\text{O} : 5 \text{ H}_2\text{O}$, die befriedigend mit der soeben angegebenen übereinstimmt.

Auch hier, wie bei den Kaliumaluminaten, erwies es sich als fast gleichgültig, ob man $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit Natronlauge bei 30°C schüttelt oder ob man es in 12—18 normaler Natronlauge in der Wärme auflöst, nötigenfalls filtriert und bei 30°C für längere Zeit (unter zeitweisem Durchschütteln) sich selbst überläßt.

Tertiäres (Tri-)Natriumaluminat

Im Existenzgebiet dieses Aluminates enthält die Lauge nur relativ wenig Al. Deshalb muß man, um einigermaßen brauchbare und reproduzierbare Resultate nach der Restmethode auch im Tri-aluminatgebiet zu erzielen, ganz besonders auf die Reinheit der verwendeten Natronlauge (carbonatfrei!) und des Aluminiumhydroxydes achten. Sonst ist es sehr schwer zu erreichen, daß die Verbindungslinien sich auch annähernd in einem Punkte schneiden, auch wenn man, der trägen Gleichgewichtseinstellung in diesem Gebiet entsprechend, sehr lange schüttelt. Am besten bereitet man sich für diese Untersuchungen in der Wärme eine höher konzentrierte, z. B. 21—23 normale, Natronlauge und läßt bei $40\text{--}50^\circ \text{C}$ in einer Flasche aus Jenaer Geräteglas vom Ungelösten absitzen. Für die niederen Konzentrationen, zwischen 18,5—20,5 normal, wird diese konzentrierte praktisch CO_2 -freie Lauge mit CO_2 -freiem destillierten Wasser verdünnt. Auf je 15 cm^3 der Lauge verwendet man, je nach der Konzentration, zwischen 1,5 und 0,5 g des Aluminiumhydroxydes und schüttelt einige Monate bei 30°C (Wasserthermostat).

Auf diese Weise konnte das Tri-Aluminatgebiet durchforscht werden zwischen etwa 18,5 und 20 n-NaOH (Gesamt volumalkalinormalität). Die Einstellung der Gleichgewichte dauerte sehr lange, — es wurde deshalb 6 Monate lang bei 30°C geschüttelt.

Löste man andererseits die erforderliche Menge Aluminiumhydroxyd (1,5—0,5 g) in der Wärme in 15 cm^3 18,5—23 normaler Natronlauge, filtrierte noch heiß- (z. B. in einem leeren Exsikkator

¹⁾ Vgl. R. FRICKE u. P. JUCATIS, l. c., S. 144.

— mit Natronkalkrohr — durch gutes trocknes Filtrierpapier) und ließ im Thermostaten bei 30°C bis zu einem Monat unter zeitweisem Durchschütteln stehen, so bekam man auch schon (rohe) **annähernde** Gleichgewichte. Die ganz konzentrierten Laugen aber etwa zwischen 20,5—22,5 Gesamtvolumnormalität wurden manchmal überhaupt nicht geschüttelt, sondern nur 1—2 Wochen¹⁾ im Thermostaten bei 30°C gehalten. Auf diese Weise konnte ein „breiteres“ Tri-Natriumaluminatgebiet erschlossen werden, und zwar etwa zwischen 18,5 bis 22,75 n-NaOH (ungefähr zwischen 38% und 44,75% Na₂O in Lösung).

Die Lösungen sind in ihrer Zusammensetzung äußerst empfindlich gegen geringste Erniedrigung der Temperatur (Ausfall von Aluminat). Bei den primären Aluminaten ist das zwischen 15—30°C nicht so ausgeprägt.

Die nach dem Abgießen der Lösungen gebliebenen Reste wurden, meist nach gründlichem Durchmischen, in Mengen von 2—4 g im Wägegläschen eingewogen. Einige Reste wurden auch meist in der Wärme vollkommen geschmolzen und erst dann ins Wägegglas gebracht.

Es muß betont werden, daß die Messungen in diesem Gebiet mit außerordentlichen Schwierigkeiten verknüpft sind, und zwar wegen der zum Teil enorm langsamen Gleichgewichtseinstellungen, wegen der Schwierigkeit der Vorbereitung der Substanz zur Analyse und wegen der sehr kleinen Tonerdemengen in den Lösungen. Die Resultate einer Untersuchungsreihe finden sich in Tabelle 5 und sind in der Fig. 3 (S. 264) graphisch dargestellt.

Tabelle 5
Tertiäres (Tri-)Natriumaluminat

| Nr. | Zusammensetzung der Lösung | | Zusammensetzung des Restes | | Bemerkungen |
|-----|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| | % Na ₂ O | % Al ₂ O ₃ | % Na ₂ O | % Al ₂ O ₃ | |
| 1 | 37,80 | 0,92 | 42,51 | 13,49 | |
| 2 | 39,76 | 0,78 | 42,83 | 11,18 | |
| 3 | 41,34 | 0,47 | 43,37 | 9,28 | |
| 4 | 42,90 | 0,42 | 44,24 | 8,41 | |
| 5 | 43,25 | 0,35 | 44,33 | 7,26 | |
| 6 | 44,03 | 0,29 | 44,56 | 5,42 | |
| 7 | 44,38 | 0,38 | 45,05 | 6,50 | |
| 8 | 44,80 | 1,02 | 45,23 | 5,76 | Nur 2 Tage bei 30°C gestanden |

¹⁾ Die konzentriertesten Ansätze, entsprechend 42—45% Na₂O in Lösung, wurden sogar nur 2—3 Tage im Thermostaten gehalten, weil beim langen Stehen so viel von Tri-Natriumaluminat ausfällt, daß zu wenig Lösung für die Analyse übrig bleibt. Die endgültigen Gleichgewichte sind in diesem Gebiet sehr schwer zu erreichen.

Wie man sieht, schneiden sich die Restlinien ungefähr bei 25,6% Al_2O_3 : 47,2 Na_2O . Daraus resultiert als Formel für tertiäres Natriumaluminat: $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ Na}_2\text{O} : 6 \text{ H}_2\text{O}^1$.

Trocknen der Alkalialuminate im Vakuumexsikkator

Daß die Restmethode tatsächlich den „richtigen“ Wassergehalt der Aluminate anzeigt, konnte durch mehrmonatiges Trocknen der Präparate im Vakuumexsikkator über konzentrierte H_2SO_4 weiter erhärtet werden:

Ein Mono-Kaliumaluminat von der anfänglichen Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,015 \text{ K}_2\text{O} : 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ hatte nach dem Trocknen die Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ K}_2\text{O} : 2,93 \text{ H}_2\text{O}$. Ein Mono-Natriumaluminat von der anfänglichen Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,028 \text{ Na}_2\text{O} : 4,75 \text{ H}_2\text{O}$ hatte nach dem Trocknen die Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,028 \text{ Na}_2\text{O} : 2,44 \text{ H}_2\text{O}$ und ein anderes Mono-Natriumaluminat die Zu-

sammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,12 \text{ Na}_2\text{O} : 2,72 \text{ H}_2\text{O}$.

Konstantes Gewicht stellte sich bei diesen Trocknungen bereits nach 2—3 Tagen ein.

Für diese Versuche stand kein Tri-Na-Aluminat von der Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ Na}_2\text{O}$ zur Verfügung. Zwei „Tri-

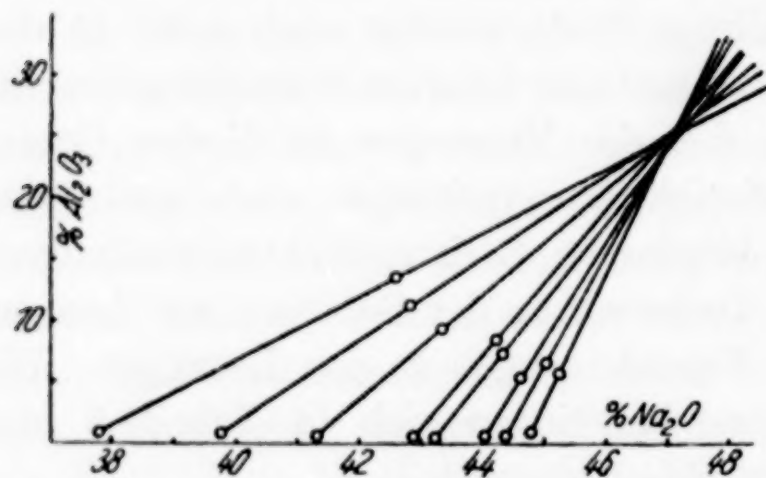


Fig. 3

Natriumaluminate“ von der Formel $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ Na}_2\text{O} : 14,9$ bzw. $18 \text{ H}_2\text{O}$ aber wiesen nach etwa 2,5 monatigem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 die Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ Na}_2\text{O} : 8 \text{ H}_2\text{O}$ auf. Subtrahiert man für zwei überschüssige Mole Na_2O 2 Mole H_2O , so kommt man zu der Formel $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ Na}_2\text{O} : 6 \text{ H}_2\text{O}$, welche mit den Ergebnissen der Restmethode übereinstimmt.

3. Einiges über die Konstitution der Alkalialuminate

Welche Rolle spielt nun das Wasser in den Alkalialuminaten? Sind sie echte Salze oder Hydroxoverbindungen?

In der letzten Zeit betonen einige Autoren²⁾, daß die Verbindungen der Alkalihydroxyde mit den Hydroxyden der amphoteren

¹⁾ Eine andere Untersuchungsreihe führte zu der Formel:

$1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ Na}_2\text{O} : 5,8 \text{ H}_2\text{O}$.

²⁾ Vgl. R. SCHOLDER, Über das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden, Z. angew. Chemie 46 (1933), 509.

Metalle als Hydroxoverbindungen anzusprechen sind, was z. B. SCHOLDER für Zinkate, Cuprite u. a. vor allem auf Grund von Entwässerungsversuchen nachweist¹⁾. BRINTZINGER²⁾ schließt auf dasselbe bei den Alkalialuminaten auf Grund von Ionengewichtsbestimmungen nach seiner Dialysenmethode.

Nach den eben beschriebenen Resultaten der Restmethode hat aber nur das tertiäre (Tri-)Natriumaluminat den erforderlichen Wassergehalt zu seiner Formulierung als „Ortho“-Hydroxosalz $[\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Na}_3$, entsprechend der Bruttoformel $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ Na}_2\text{O} : 6 \text{ H}_2\text{O}$. Das Mono-Natrium- und das Mono-Kaliumaluminat könnten nach den oben mitgeteilten Befunden nur als Oxo-Hydroxoverbindungen betrachtet werden, in denen das Al als $\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ (entsprechend dem Böhmit oder Diaspor) vorliegt. Die entsprechenden Formeln wären dann $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]\text{Na}_2$ bzw. $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]\text{K}_2$. Da aber dem Mono-Natriumaluminat nach den Ergebnissen der Restmethode die Formel $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ Na}_2\text{O} : 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ und dem Kaliumaluminat die Formel $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ K}_2\text{O} : 3 \text{ H}_2\text{O}$ zukommt, enthielte ersteres $\frac{1}{2}$, letzteres 1 Wasser zuviel.

Entwässerung der Alkalialuminate

Für die Entscheidung der Frage nach der Konstitution der Aluminate wurden nun in Analogie zu R. SCHOLDER³⁾ Entwässerungsversuche gemacht.

Die Entwässerungsapparatur bestand aus Ölbad und Thermo-regulator. Das Aluminat wurde in einen zylindrischen Silbertiegel gebracht, welcher genau in ein Reagenzglas paßte. Das Reagenzrohr wurde mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein langes und ein kurzes Glasröhrchen führte, und ins Ölbad gebracht. Für die Entwässerung bei höheren Temperaturen als 250° (bis 400°) wurde ein einfacher Eisenrohrföfen benützt. Das Aluminat im Silberschiffchen befand sich dann in einem 40 cm langen Glasrohr. Messung der Temperaturen stets mit Hg-Thermometer.

Das Wasser wurde meist nicht nach Absorption im CaCl_2 -Röhrchen, sondern durch direkte Wägung des Silbertiegels oder

¹⁾ R. SCHOLDER u. H. WEBER, Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden. II. Über Zinkate. Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 355; **216** (1933), 138 über Cuprite.

²⁾ H. BRINTZINGER, Z. angew. Chemie **47** (1934), 61.

³⁾ Vgl. R. SCHOLDER, Z. angew. Chemie **46** (1933), 511 und Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 365.

Schiffchens im gut schließenden Wägegglas als Gewichtsverlust bestimmt.

Das primäre (Mono-)Natriumaluminat behält beim Trocknen im langsamen Luftstrom (letzterer gut getrocknet und CO_2 -frei) bei $80\text{--}90^\circ\text{C}$ etwa $2\text{--}2,5$ Mol H_2O pro Al_2O_3 , wird aber bei $100\text{--}102^\circ\text{C}$ in $24\text{--}30$ Stunden vollkommen wasserfrei. Damit dürfte das Vorliegen von NaOH in der Verbindung ausgeschlossen und einwandfrei nachgewiesen sein, daß das primäre (Mono-)Natriumaluminat keine Hydroxoverbindung ist¹⁾. Vielmehr ist das Aluminat hiernach wahrscheinlich als echtes Salz $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{ONa}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ anzusprechen. Dieser Befund stützt die Ansicht von R. FRICKE²⁾, daß das Aluminiumhydroxyd durchaus keine so schwache Säure ist, wie man gewöhnlich annimmt. Es ist danach auch verständlich, warum das Na-1-Aluminat auch durch längeres Waschen mit Alkohol nicht zersetzt wird (vgl. oben).

Die Kaliumaluminate verhalten sich etwas anders. Ein Kaliumaluminat von der Zusammensetzung $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{K}_2\text{O} : 4,5\text{H}_2\text{O}$ hatte nach dem Trocknen (bis zur Gewichtskonstanz) bei 80°C nach 48 Stunden noch $2,806$ Mol H_2O , also fast noch die theoretische Zusammensetzung; bei $100\text{--}103^\circ\text{C}$ enthielt es nach 28 Stunden noch $2,12$ Mol H_2O , bei 130°C blieben nach 50 Stunden noch $1,0$ Mol H_2O , bei 210°C blieben nach 14 Stunden noch $0,84$ Mol H_2O , aber bei 370°C wurde das Kaliumaluminat vollständig wasserfrei. Damit dürfte erwiesen sein, daß auch das Kaliumaluminat keine Hydroxoverbindung ist, denn KOH kann nicht thermisch bei 370°C in $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ überführt werden.

Die Tertiären (Tri-)Natriumaluminate behalten bei 85°C etwa $5,5\text{--}6,5$ Mol H_2O , also ungefähr die theoretische Wassermenge (vgl. oben) pro $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{Na}_2\text{O}$; bei 100°C bleiben noch $5,5$ bis 5 Mol H_2O , bis 130° bleiben nur noch etwa 2 Mol H_2O . Diese sind aber auch durch Erhitzen im Luft- oder Stickstoffstrom bei 370°C noch nicht zu entfernen. Zwischen 370 und 450° sinkt aber der Wassergehalt etwas weiter, z. B. auf $1,7$ Mol H_2O , was vielleicht so erklärt werden kann, daß hier das zweite NaOH -Molekül beginnt, mit $\text{Al} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{(OH)}_2 \end{smallmatrix}$ unter echter Salzbildung zu reagieren.

¹⁾ Vgl. dazu die Auffassung dieser Salze als Hydroxoverbindungen in A. WERNER's „Neuere Ansch. auf dem Gebiete der anorg. Chemie“, neu bearbeitet von PAUL PFEIFFER, Braunschweig 1923, S. 114.

²⁾ Vgl. R. FRICKE, Koll.-Ztschr. 49 (1929), H. 3, 238.

Aus diesen Versuchen kann man vielleicht schließen, daß das tertiäre Natriumaluminat eine Oxo-Hydroxoverbindung ist, entsprechend $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}[\text{OAl}(\text{OH})_4]\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, d. h. eine Hydroxylgruppe des Aluminiumhydroxyds bildet mit 1 NaOH das primäre (Mono-)Natriumaluminat als echtes Salz, die restlichen zwei OH-Gruppen bilden Hydroxoaluminat. Dadurch wird auch erklärt, warum das Tri-Natriumaluminat von absolutem Alkohol leicht zum Mono-Natriumaluminat abgebaut wird (vgl. oben).

Die Monokalium- und Natriumaluminate sind nach obigem sicher keine Hydroxoverbindungen.

Zusammenfassung

1. Es wurden einige Ergebnisse der direkten Analyse von primären und tertiären Natriumaluminaten angegeben.

2. Die Zusammensetzung der Alkalialuminate

a) $\text{Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{K}_2\text{O} : 3,0 \text{H}_2\text{O}$;

b) $1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{Na}_2\text{O} : 2,5 \text{H}_2\text{O}$;

c) $1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{Na}_2\text{O} : 6 \text{H}_2\text{O}$

wurde nach der Restmethode von SCHREINEMAKERS bestimmt und durch Trocknungsversuche bestätigt.

3. Durch Entwässerungsversuche bei verschiedenen Temperaturen im Luftstrom wurde erwiesen, daß Mono-Kalium- und Mono-Natriumaluminat keine Hydroxoverbindungen, sondern echte Salze sind. Primäres Na-Aluminat wird im trocknen Luftstrom schon bei 100° vollkommen wasserfrei, primäres K-Aluminat bei 370° . Das Tri-Natriumaluminat ist höchstwahrscheinlich ein Oxo-Hydroxoaluminat.

Dotnuva (Litauen), Chemisches Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1934.

Über das Schwefelmonoxyd

4. Mitteilung

Die Oxydation des Schwefels

Von PETER W. SCHENK

Mit einer Figur im Text

In einer früheren Untersuchung¹⁾, die gemeinsam mit H. PLATZ durchgeführt wurde, konnte gezeigt werden, daß in den Produkten der Oxydation von Schwefel unter geeigneten Versuchsbedingungen Schwefelmonoxyd nachweisbar ist. Der Zweck der im folgenden beschriebenen Versuche war nun der, die Bedingungen festzustellen, unter denen die Bildung von Schwefelmonoxyd bei der Oxydation des Schwefels bevorzugt wird mit dem Ziele, auf diese Weise zu einer einfacheren Darstellung dieses Gases zu gelangen, als es die bisher benutzte Methode der elektrischen Entladungen war, denn die Methode der Gewinnung aus Thionylchlorid ist wegen der Verunreinigungen des Gases mit dem Ausgangsmaterial für die meisten Zwecke nicht brauchbar. Wie gleich vorweggenommen sei, ist es tatsächlich möglich, durch Verbrennung von Schwefel zu einem Gase zu gelangen, welches neben Schwefeldioxyd 40% Schwefelmonoxyd enthält.

Die Oxydation wurde bei verschiedenen Drucken untersucht. Einmal wurde Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur unter Atmosphärendruck der Oxydation mit trockener Luft unterworfen in der Weise, wie auch schon K. HEUMANN²⁾ versucht hatte, zum Schwefelmonoxyd zu gelangen. HEUMANN hatte beobachtet, daß Schwefel bei etwa 200° einer langsamen Oxydation unter schwacher Phosphoreszenzerscheinung unterliegt, wobei ein eigentümlicher Geruch auftrat, den er dem Schwefelmonoxyd zuschrieb. Versuche, das von ihm vermutete Schwefelmonoxyd nachzuweisen durch Einleiten der Reaktionsprodukte in Lauge schlugen aber fehl. Eine Wiederholung der Versuche von HEUMANN wurde in der Weise vorgenommen, daß durch eine in einem elektrischen Ofen befindliche Waschflasche

¹⁾ PETER W. SCHENK u. H. PLATZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 175.

²⁾ K. HEUMANN, Ber. **16** (1883), 139.

mit Schwefel trockene Luft gesaugt wurde. Die abziehenden Gase wurden spektroskopisch auf Schwefelmonoxyd untersucht, nachdem sie von dem mitgerissenen Schwefelstaub durch ein Glaswollefilter befreit worden waren. Obwohl die Oxydation bereits bei 200° einsetzt, konnten nennenswerte Mengen an Schwefelmonoxyd erst beobachtet werden, als die Temperatur auf über 250° gesteigert wurde. Etwas größere Mengen entstehen aber erst bei etwa 300°. Eine Konzentrationsbestimmung in der üblichen Weise ergab aber niemals größere Ausbeuten als etwa 1% des insgesamt durchgesaugten Luftsauerstoffs neben viel Schwefeldioxyd. Daneben sind je nach den Versuchsbedingungen auch noch mehr oder weniger bedeutende Mengen unumgesetzten Sauerstoffs in dem Gasgemisch. Diese geringen Gesamtkonzentrationen dürften ihre Ursache darin haben, daß bei den hohen Drucken die Strömungsgeschwindigkeiten so gering sind, daß der größte Teil des primär entstandenen Schwefelmonoxyds zerfällt, bevor er den heißen Reaktionsraum verlassen kann. Aus diesem Grunde wurde ein anderes Verfahren eingeschlagen, bei welchem durch niedrige Drucke der Übelstand zu geringer Strömungsgeschwindigkeiten vermieden wurde. Als Vorversuch wurde zunächst Schwefelkohlenstoffdampf in einer Sauerstoffatmosphäre von etwa 20 mm Druck verbrannt. Die Versuchsanordnung war dabei so, daß der aus einer Düse gegen einen Wasserkühler ausströmende Dampf durch einen elektrisch geheizten Platindraht gezündet wurde. Bei richtiger Regulierung des von der Seite zuströmenden Sauerstoffs entstand eine schöne blaue Lumineszenzflamme und in einer Falle, durch welche die Reaktionsprodukte geleitet wurden, entstand bei Kühlung derselben mit flüssiger Luft das schon wiederholt beschriebene orangerote Kondensat, dessen Färbung auf eine Menge von mehr als 10% SO schließen ließ. Wegen der gleichzeitig entstehenden Nebenprodukte, die nicht näher untersucht wurden, wurde dies Verfahren verlassen, nachdem es gezeigt hatte, daß durch Anwendung geringer Drucke bessere Ausbeuten zu erzielen sind und zur Oxydation von reinem Schwefel unter ähnlichen Bedingungen übergegangen.

Versuchsanordnung

Die nach verschiedenen Vorversuchen als zweckmäßig befundene Apparatur ist in der folgenden Fig. 1 schematisch wiedergegeben.

Die Wirkungsweise dieser Anordnung ist folgende: Bombensauerstoff strömt über ein Überdruckventil *E*, eine Spiralwasch-

flasche *W* mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Metallventil *V* in das aus Jenaglas bestehende Verbrennungsgefäß *A*. Dieses besteht aus einem nicht ganz rechtwinklig gebogenen Rohr von 20 mm Weite. Der etwas gegen die Horizontale geneigte untere Schenkel, in welchem sich so viel Schwefel befindet, daß der einströmende Sauerstoff gerade noch über ihn hinwegstreichen kann, hat eine Länge von etwa 10 cm. Über einen mit Siegellack gedichteten Schliff ist der andere Schenkel mit der Staubfangkugel *B* verbunden. Das an diese angeschlossene Glaswollefilter *F* dient zum Zurückhalten des feinen, bei etwas höheren Drucken stets mitgerissenen Schwefelstaubes. Der während des Versuches herrschende Druck wird vermittelst des Schwefelsäuremanometers m_2 als Nullinstrument und des Quecksilbermanometers m_1 gemessen, da beim direkten Messen mit m_1 ohne m_2 das Quecksilber in m_1 sofort verschmiert wird. Der Puffer-

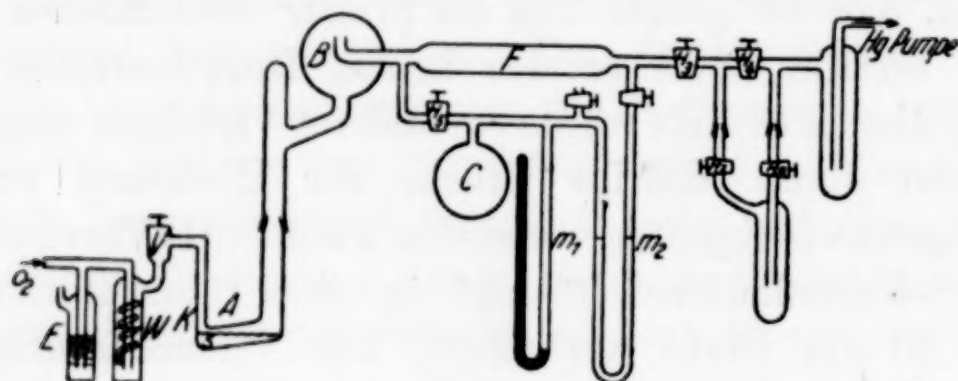


Fig 1

kolben *C* dient zur bequemeren Einstellung von m_2 . Hinter dem Hahn H_4 ist dann die schon früher beschriebene Falle zur Konzentrationsbestimmung angeschlossen. Als Pumpe wurde eine rotierende Ölpumpe verwendet.

Der Gang eines Versuches ist folgender: Nach dem völligen Evakuieren der Apparatur werden erst H_5 , H_7 und H_8 geschlossen und dann durch *V* Sauerstoff einströmen gelassen. Nun wird der Schwefel in *A* zum Schmelzen gebracht und schließlich durch Erhitzen bei *K* mit einer kleinen Gebläseflamme gezündet. Es erweist sich dabei als zweckmäßig, um die Zündung zu erleichtern, H_3 vorübergehend zu schließen und die Sauerstoffzufuhr weit zu öffnen. Hat sich der Schwefel entzündet, wird H_3 wieder geöffnet und die Sauerstoffzufuhr langsam so weit reduziert, bis eine gleichmäßige Lumineszenzerscheinung sich von der Eintrittsstelle des Sauerstoffs etwa 2 cm weit in das Verbrennungsrohr erstreckt. Die Ausbeuten an Schwefelmonoxyd sind dabei in starkem Maße von den Bedingungen abhängig, unter denen diese Flamme brennt. Im allgemeinen ist die

Ausbeute um so besser, je niedriger der Druck ist, jedoch läßt sich der Druck von etwa 5 mm nicht unterschreiten, da sonst die Flamme erlischt. Weiter ist die Ausbeute sehr stark von der Temperatur des Schwefels abhängig. Hier gibt es für jeden Druck eine optimale Temperatur, deren Über- oder Unterschreitung wieder die Ausbeute verschlechtert. Die richtigen Verhältnisse sind durch Probieren leicht zu ermitteln. Ein Erwärmen des Reaktionsrohres von außen ist dabei, außer bei sehr langdauernden Versuchen, nicht notwendig, da die Verbrennungswärme zur Erhaltung der richtigen Temperatur ausreicht, sofern keine zu starke Abkühlung des Reaktionsrohres stattfindet.

Im folgenden seien einige Zahlen gegeben, die die Ausbeuten an Schwefelmonoxyd unter verschiedenen Bedingungen demonstrieren. Es mag hierbei darauf hingewiesen werden, daß, falls die Temperatur des Schwefels sehr niedrig ist, unter Umständen erhebliche Mengen unumgesetzten Sauerstoffs in den Reaktionsgasen enthalten sein können, da Sauerstoff mit Schwefelmonoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ja nicht reagiert.

| p in mm | % SO | Bemerkungen |
|-----------|------|--|
| 30 | 7 | |
| 11 | 39 | |
| 8 | 30 | |
| 5 | 12 | Temperatur niedrig, O ₂ im Gemisch optimale Temperatur |
| 5 | 40 | |

Zusammenfassung

Die Oxydation von Schwefel wird unter verschiedenen Bedingungen auf die Entstehung von Schwefelmonoxyd hin untersucht.

Die Oxydation mit Luft bei Atmosphärendruck und niedriger Temperatur liefert nur geringe Schwefelmonoxydkonzentrationen. Die Oxydation mit Sauerstoff bei kleinen Drucken liefert Konzentrationen bis 40%.

Es wird eine Apparatur beschrieben zur Darstellung von Schwefelmonoxyd durch Verbrennung von Schwefel.

Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Arbeit¹⁾ berechnen C. W. MONTGOMERY und L. S. KASSEL aus spektroskopischen Daten die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen $2\text{SO} = \text{S}_2 + \text{O}_2$ und $2\text{SO} = \frac{1}{2}\text{S}_2 + \text{SO}_2$. Sie finden, daß für die erste Reaktion das Gleichgewicht bereits bei sehr niedrigen Temperaturen ganz auf der Seite von SO liegt. Für

¹⁾ C. W. MONTGOMERY u. LOUIS S. KASSEL, Journ. chem. Phys. 1934, 417.

die zweite Reaktion ermitteln sie, daß ein nennenswerter Partialdruck an Schwefelmonoxyd erst bei etwa 2000° abs. sich mit Schwefel und Schwefeldioxyd im Gleichgewicht befindet. Das steht in Übereinstimmung mit den qualitativen Beobachtungen der vorstehenden Arbeit. Die Temperatur der Schwefelflamme ist bei weitem nicht hoch genug, um durch eine Einstellung eines Gleichgewichtes im Sinne der zweiten Reaktion Schwefelmonoxyd zu erhalten. Es kommt also darauf an, das in der ersten Reaktion gebildete Schwefelmonoxyd so schnell aus dem Reaktionsraum zu entfernen, daß sich das Gleichgewicht der zweiten Reaktion nicht mehr einstellen kann.

Herrn Prof. Dr. R. SCHWARZ danke ich für sein liebenswürdiges Interesse, durch welches er die Untersuchung gefördert hat.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützte die Arbeit durch Bereitstellung von Mitteln, wofür ihr an dieser Stelle gedankt sei.

Frankfurt a. M., *Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes, den 20. September 1933.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1934.

Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium¹⁾

VON FRIEDRICH WEIBKE UND HANS EGGERS

Mit 13 Figuren im Text

Von den binären Legierungsreihen des Kupfers mit den Metallen der zweiten, dritten und vierten Nebengruppe des Periodischen Systems fehlte bisher noch eine vollständige Untersuchung des Verhaltens von Kupfer zu Indium und Gallium²⁾. Die Ähnlichkeit des Indiums mit seinen Nachbarelementen im Periodischen System, besonders mit Zinn und Gallium, ließ auf einen weitgehend analogen Aufbau seines Zustandsdiagrammes mit Kupfer schließen. Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Herrn Professor W. BILTZ ausgeführt worden; sie gibt zunächst eine Darstellung des Zustandsdiagrammes des Systems Kupfer-Indium nach thermischen, mikroskopischen und röntgenographischen Befunden; eine zusammenfassende Darstellung und ein systematischer Vergleich der gesamten erwähnten Kupferlegierungen werden in einer späteren Mitteilung folgen.

Die Herstellung der Legierungen

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Legierungen diente Elektrolytkupfer von Merck und Indium der Sachtleben A.-G. für Bergbau und chemische Industrie mit einem Reinheitsgrad von 99,99%³⁾. Das Zusammenschmelzen geschah in unglasierten Röhrentiegeln aus Hartporzellan unter sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff. Der Schmelztiegel befand sich in einem größeren Röhrentiegel, dessen obere Öffnung durch eine dreifach durchbohrte, eng anschließende Messingkappe verschlossen war. Die mittlere Bohrung diente zur Aufnahme des Thermoelement-Schutzrohres aus

¹⁾ Ein Vorbericht wurde von FR. WEIBKE am 24. Februar 1934 in der Göttinger Chemischen Gesellschaft erstattet.

²⁾ Über die Legierungen des Kupfers mit Gallium vgl. FR. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 293 (folgende Mitteilung).

³⁾ Hierzu vgl. W. A. ROTH, I. MEYER u. H. ZEUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 309.

Hartporzellan, durch die beiden äußeren Öffnungen wurden ein Quarzrohr zum Einleiten des Wasserstoffs und ein Quarzrührer zum Durchmischen der Schmelze eingeführt. Die Legierungen mit Erstarrungspunkten oberhalb 600° wurden im Kohlerohrkurzschlußofen nach TAMMANN, die indiumreichen Konzentrationen mit niedrigeren Erstarrungspunkten in einem selbstgefertigten Chromnickelofen erschmolzen. Um an Indium zu sparen, wurden die untersuchten Legierungen stets als Vorlegierungen für die Herstellung weiterer Konzentrationen verwendet. Zur Kontrolle der Zusammensetzung der Legierungen durch chemische Analyse wurden zerkleinerte Proben derselben in Salpetersäure gelöst; diese wurde durch mehrmaliges Abdampfen mit Salz- oder Schwefelsäure entfernt und das Kupfer nach Reduktion mit schwefliger Säure als Rhodanür¹⁾ gefällt. Im Filtrat entfernte man durch Einengen das SO_2 und schied das Indium nach GEILMANN und WRIGGE²⁾ mittels Oxychinolin ab. Selbst bei indiumreichen Legierungen war keine, die analytische Fehlergrenze übersteigende, Verschiebung der Zusammensetzung gegenüber der aus der Einwaage berechneten, etwa infolge Oxydation oder Seigerung, feststellbar.

Die thermische Analyse der Legierungen

Die so hergestellten Legierungen wurden in Mengen von jeweils etwa 20 g nach den Methoden der thermischen Analyse untersucht. Die Versuchsanordnung war dabei die gleiche wie beim Einschmelzen der Proben. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wurde so eingestellt, daß die Legierungen etwa 4 Sekunden brauchten, um sich um 1° abzukühlen. Zur Festlegung der Temperaturen des Schmelzbeginnes, der peritektischen Umsetzungen und der Umwandlungen im festen Zustande benutzte man Erhitzungskurven³⁾. Zur Temperaturmessung diente für Legierungen mit Erstarrungstemperaturen unterhalb 750° ein 0,2 mm starkes Edelmetall-Thermoelement (Heraeus) mit einem Vorwiderstand von 1000 Ohm, für höher schmelzende Proben ein solches aus Pt/Pt-Rh. Geeicht wurde mit den Schmelzpunkten von Sn, Cd, Zn, Sb, Ag, Cu und dem des Eutektikums Ag/Cu ($779,4^{\circ}$). Die Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven geschah subjektiv durch Ablesung am Millivoltmeter von 15 zu 15 Sekunden.

¹⁾ Vgl. W. F. HILLEBRAND u. G. E. F. LUNDELL, *Applied Inorganic Analysis* 1929, S. 200.

²⁾ W. GEILMANN u. FR. W. WEIGGE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **209** (1932), 129.

³⁾ Vgl. R. RUER und H. KREMERS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **183** (1929), 223.

Zur Aufklärung der mit geringer Wärmetönung verlaufenden Umwandlungsvorgänge der erstarrten Proben wurden Differenzkurven mittels des Doppel-Spiegelgalvanometers (Hartmann u. Braun) nach SALADIN-LE CHATELIER aufgenommen¹⁾. Die beiden Galvanometer waren nach JOHNSRUD²⁾ erschütterungsfrei aufgehängt, die Registrierung der Kurven geschah photographisch. Als Vergleichsprobe diente ein durchbohrtes Kupferblöckchen von 15 g Gewicht; die Erhitzung geschah in einem Platinwiderstandsofen (Heraeus), der zur Erzielung einer gleichförmigen Temperaturänderung beim Anheizen und Abkühlen über einen Wasserwiderstand nach PORTEVIN³⁾ und einen während der Messung konstant eingestellten Vorwiderstand mit dem Netz verbunden war. Die Anheiz- und Abkühlungsdauer betrug je etwa 4 Stunden. Als Thermoelemente benutzte man Pt/Pt-Rh, die Apparatur wurde mit den Schmelzpunkten von Sn, Cd, Zn und Sb geeicht. Die Empfindlichkeit des Differentialinstrumentes war so eingestellt, daß eine Temperaturdifferenz von 1° einen Ausschlag von 6,5 mm ergab.

Zur Gewährleistung einer möglichst vollständigen Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben vor der Untersuchung von Umwandlungsvorgängen im festen Zustande bei Temperaturen 20—50° unterhalb der Soliduskurve in evakuierten Glas- oder Quarzröhren homogenisiert, und zwar betrug die Temperzeit bei Temperaturen von 700° 3 Tage, 650° 4 Tage, 600° 5 Tage und 550° 6 Tage. Die Abkühlung auf Zimmerwärme erfolgte dann in weiteren 5—6 Tagen, wobei die Temperatur etwa 10° unterhalb einer Umwandlungslinie einen Tag konstant gehalten wurde. Im Gebiet indiumreicher Konzentrationen (54% In und mehr) stellt sich das Gleichgewicht nur äußerst langsam ein; man verfuhr hier entweder so, daß man die Schmelze nach vorheriger sorgfältiger Durchmischung innerhalb 1/2—1 Stunde auf Temperaturen etwa 100° unterhalb des Beginnes der Primärausscheidung und dann innerhalb 4—5 Tagen zur vollständigen Erstarrung brachte und weitere 5 Tage bei 130—140° beließ, oder man kühlte die Proben in 2—3 Stunden auf 140°, d. h. 13° unterhalb der eutektischen Geraden, ab und temperierte hier 6 bis 7 Wochen. Somit konnten zur Auswertung in diesem Gebiete nur

¹⁾ H. LE CHATELIER, *Rev. Metallurgie* **1** (1904), 134; vgl. dazu F. WEVER u. K. APEL, *Mitt. K.-W.-Inst. Eisenf.* **4** (1922), 87. Näheres über die hier benutzte Versuchsanordnung findet sich bei P. EHRLICH, *Dipl.-Arbeit Hannover* 1934.

²⁾ A. L. JOHNSRUD, *Journ. Opt. Soc. America* **10** (1925), 609.

³⁾ A. PORTEVIN, *Rev. Métallurgie* **5** (1908), 295.

die Erhitzungskurven herangezogen werden, da bei normaler Abkühlung im Ofen die Gleichgewichtseinstellung nicht erreicht wird.

Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen

Zur Ergänzung der auf thermischem Wege erhaltenen Ergebnisse und zur Festlegung der Phasengrenzen wurden die Legierungen mikroskopisch untersucht. Man verwendete dazu etwa erbsengroße Stücke, die in gleicher Weise, wie oben beschrieben, getempert und langsam abgekühlt, oder bei Untersuchung von nur bei höheren Temperaturen beständigen Phasen aus deren Existenzgebieten in Eiswasser abgeschreckt waren. Zur Herstellung der Schliffe wurden die Proben in Schellack eingebettet und in üblicher Weise mit Schmirgelpapier abnehmender Körnung geschliffen und mit Tonerde poliert. Schwierigkeiten bereitete die Herstellung einwandfreier Polituren der indiumreichen Legierungen, da das weiche Indiummetall leicht eine Verschmierung der Oberfläche verursacht. Als geeignete Ätzmittel erwiesen sich: salzsaures Ferrichlorid, Ammoniumpersulfat und zur Ätzung auf Korngrenzen verdünnte Salpetersäure. Mikrophographien einiger charakteristischer Gefüge sind bei der Beschreibung des Zustandsdiagrammes an entsprechenden Stellen beigefügt.

Die röntgenographische Untersuchung der Legierungen

Zur Identifizierung der im System Cu-In aufgefundenen Phasen und zur Untersuchung des Verlaufs der Phasengrenzlinien wurden Röntgendiagramme herangezogen. Diese Arbeiten wurden gemeinsam mit Herrn K. MEISEL ausgeführt, der die Aufnahmen anfertigte und die Anleitung zur Auswertung derselben gab. Die in gleicher Weise wie bei der thermischen und der mikroskopischen Untersuchung hergestellten und getemperten Proben wurden nach dem Zerkleinern (Feilen oder Zerstoßen im Stahl- und Achatmörser) bei den entsprechenden Temperaturen 1—2 Tage in evakuierten Glas- oder Quarzröhrchen rekristallisiert und abgeschreckt bzw. langsam gekühlt. Zur Verbesserung der Abschreckwirkung wurden die Temperröhrchen unter Wasser zerdrückt¹⁾.

Die Debyeaufnahmen wurden in einer Kamera mit einem effektiven Durchmesser von 57,36 mm an runden Präparatstäbchen von 0,65 mm Durchmesser hergestellt; die Herstellung von Aufnahmen zur Untersuchung der Änderung der Gitterkonstanten homogener Mischkristallphasen geschah unter Verwendung von Linien hoher

¹⁾ A. JOHANSSON u. A. WESTGREN, Metallwirtschaft 12 (1933), 385.

Indizes nach dem Rückstrahlverfahren in der im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung ausgebildeten Anordnung mit feststehendem Film und gedrehtem Präparat¹⁾. Die pulverförmigen Proben wurden in dünner Schicht mittels Kanadabalsam auf einen Objektträger aufgeklebt, der seinerseits mit Wachs an dem Präparatträger befestigt war. Die Verwendung massiver angeschliffener Proben bewährte sich für die vorliegende Untersuchung nicht. Zur besseren Auswertbarkeit setzte man dem Präparat wenig Rhodiumpulver, das in dem gewünschten Bereiche ausgezeichnet scharfe Interferenzen zeigt, zu und glich an den Wert der Gitterkonstanten für reines Kupfer 3,608 an²⁾. Zur Aufnahme diente Ni-gefilterte Cu_K -Strahlung einer MÜLLER-Röhre; die Ausmessung der Linienabstände geschah mit einer geeichten Millimeterglasteilung.

Die erhaltenen Ergebnisse und das danach entworfene Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium

Außer den reinen Metallen wurden 71 Legierungen untersucht; Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Unstetigkeiten auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven dieser Legierungen und Angaben über die auftretenden Phasen und deren Umwandlungen nach mikroskopischem und röntgenographischem Befund. Die mit * bezeichneten Temperaturwerte fußen auf Messungen mittels des Doppel-Spiegelgalvanometers nach SALADIN-LE CHATELIER, alle übrigen Daten sind Temperatur-Zeitkurven entnommen. Die geklammerten Werte ließen sich wegen zu geringer Wärmetönungen der sie bewirkenden Ausscheidungen oder Umwandlungen thermisch auch nach den empfindlichen Differenzmessungen mit den zur Verfügung stehenden Indiummengen (insgesamt 40 g Indiummetall) nicht beobachten, man ermittelte sie aus mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen in Übereinstimmung mit den Forderungen der Phasentheorie.

Fig. 1 zeigt das nach den Daten der Tabelle 1 und nach den Ergebnissen der Röntgenmessungen gezeichnete Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium. Die Auftragung der Zusammensetzung geschah nach Gewichtsprozenten, ein zweiter Maßstab zur Ermittlung der atomprozentischen Zusammensetzung ist beigefügt. Der mittlere Bereich des Systems ist in Fig. 1 rechts oben

¹⁾ F. WEVER u. H. MÖLLER, Mitt. K.-W.-Inst. Eisenf. 15, Lief. 6, Abhandlung 224 (1933).

²⁾ Vgl. M. C. NEUBURGER, Z. Kristallogr. 86 (1933), 404.

Tabelle 1
Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge im System Cu-In

| In-Gehalt der Legierung | | Erstarrung | | | | Umwandlungen | | | |
|----------------------------|-------|------------|------|------------------------|--------|-----------------|---------|-----------------|---------|
| Gew.-% | At.-% | Beginn | Ende | Peritekt. Umsetzung | Gefüge | Tempe- ratur | Vorgang | Tempe- ratur | Vorgang |
| 0 | 0 | 1083° C | | | Cu | — | | — | |
| 2,0 | 1,1 | 1066 | 1043 | — | | — | | — | |
| 3,7 | 2,0 | 1054 | 1012 | — | | — | | — | |
| 5,6 | 3,1 | 1041 | 975 | — | | — | | — | |
| 8,0 | 4,6 | 1024 | 923 | — | | — | | — | |
| 10,0 | 5,7 | 1008 | 884 | — | | — | | — | |
| 12,0 | 7,0 | 991 | 836 | — | | — | | — | |
| 14,0 | 8,2 | 972 | 786 | — | | — | | — | |
| 16,0 | 9,5 | 950 | | 713 | | — | | — | |
| 18,0 | 10,8 | 928 | | 710 | | — | | — | |
| 20,0 | 12,1 | 895 | | 715 | | — | | — | |
| 22,0 | 13,5 | 873 | | 715 | | — | | — | |
| 24,0 | 14,9 | 845 | | 713 | | — | | — | |
| 25,5 | 15,9 | 823 | | 715 | | — | | — | |
| 27,0 | 17,0 | 801 | | 715 | | — | | — | |
| 28,7 | 18,2 | 778 | | 715 | | — | | — | |
| 30,0 | 19,2 | 758 | 709 | 715 | | — | | — | |
| 31,0 | 19,9 | 739 | 705 | 715 | | — | | — | |
| 32,0 | 20,7 | 719 | 700 | 715 | | — | | — | |
| 33,0 | 21,4 | 711 | 694 | — | | — | | — | |
| 34,0 | 22,2 | 706 | 690 | — | | — | | — | |
| 35,0 | 23,0 | 700 | 685 | — | | — | | — | |
| 36,0 | 23,8 | 694 | | 679 | | — | | — | |
| 36,5 | 24,2 | 692 | | 679 | | — | | — | |
| 37,0 | 24,6 | 689 | | 679 | | — | | — | |
| 37,5 | 25,0 | 686 | | 679 | | — | | — | |
| 38,0 | 25,4 | 682 | | 679 | | — | | — | |
| 38,5 | 25,8 | | 679 | — | | — | | — | |
| 39,0 | 26,2 | 680 | | 679 | | — | | — | |
| 39,5 | 26,6 | 681 | | 679 | | — | | — | |
| 40,0 | 27,0 | 682 | | 679 | | — | | — | |

$$[(q + n) + n] \leftarrow n$$

$$[(q + n) + n] \leftarrow (g + n)$$

$$[(q + n) + q] \leftarrow (q + g)$$

$$(q + g) \leftarrow (h + g)$$

[illegible]

als Teildiagramm zur besseren Erkennung der Vorgänge vergrößert wiedergegeben; der klareren Übersicht wegen sind im vollständigen Schaubild hier nicht sämtliche Meßpunkte eingetragen. Auf die Eintragung der Haltezeiten peritektischer Umsetzungen, des eutek-

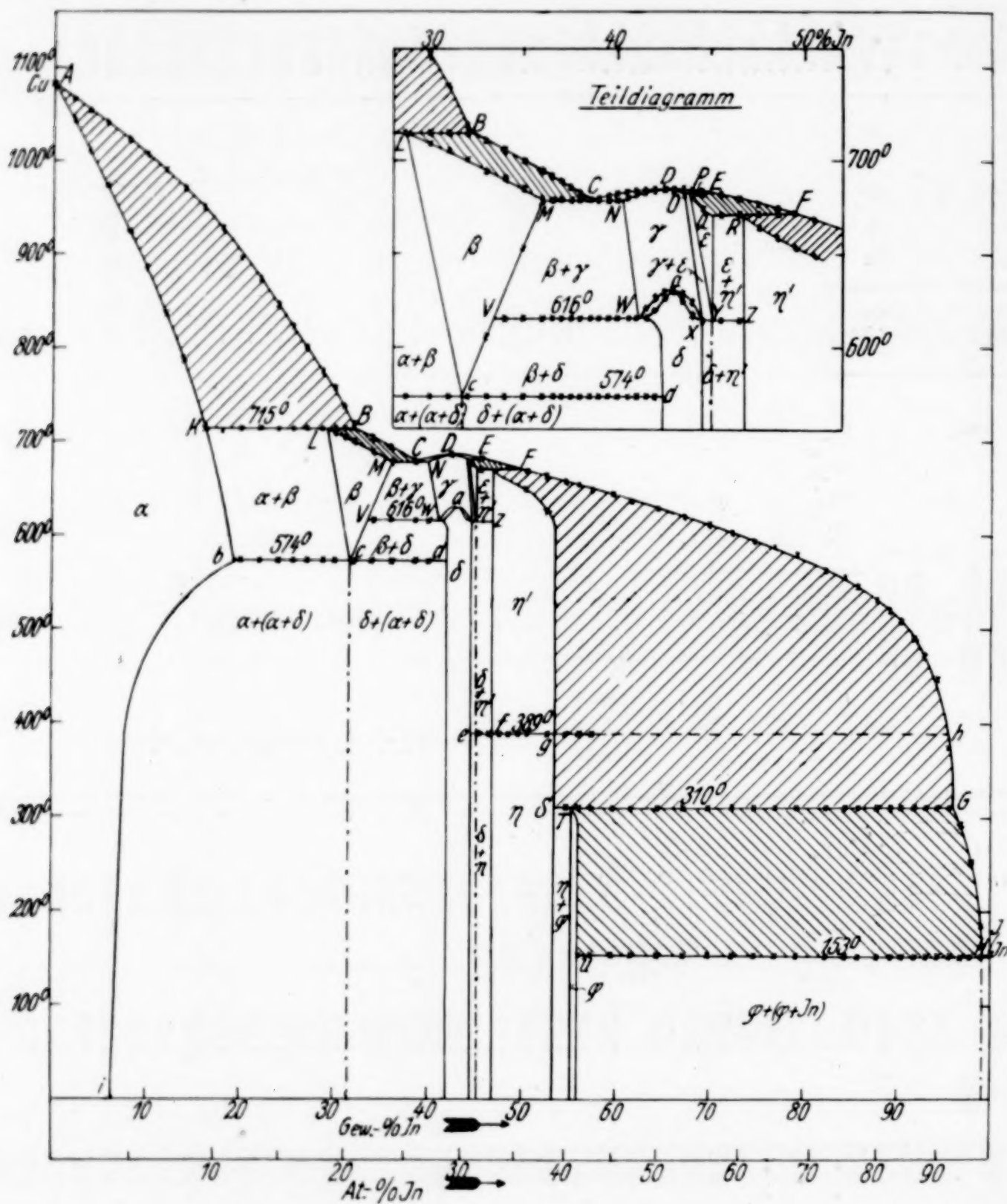


Fig. 1. Zustandsdiagramm des Systems Cu-In¹⁾

toiden Zerfalls und eutektischer Kristallisationen, die indessen zur Festlegung des Diagramms von entscheidendem Wert waren, wurde ebenfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Be-

¹⁾ Die Gebiete mit festen und flüssigen Phasen sind schraffiert.

zeichnung der homogenen Mischkristallphasen geschah in Anlehnung an die der Systeme Cu-Al und Cu-Sn¹⁾.

In Fig. 2 sind die Diagramme von einigen Debyeaufnahmen an Legierungen verschiedener Zusammensetzungen wiedergegeben. Man

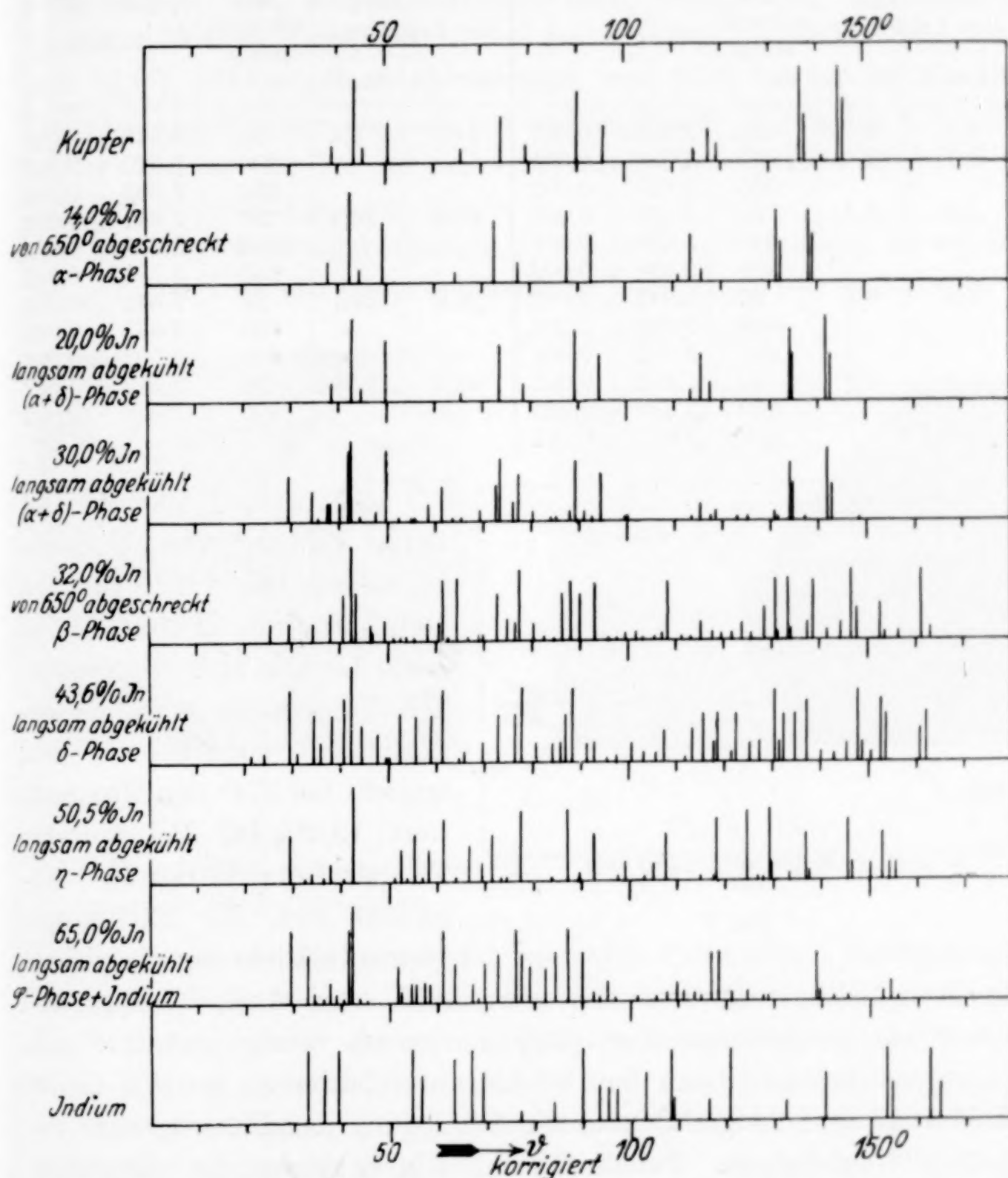


Fig. 2. Debyeogramme einiger Legierungen des Systems Kupfer-Indium

¹⁾ Cu-Al: D. STOCKDALE, Journ. Inst. Met. **31** (1924), 275; Cu-Sn: O. BAUER u. O. VOLLENBRUCK, Mitt. Materialprüfungsamt **40** (1922) 181; J. VERÖ, Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 402. Es ist indessen zu beachten, daß die Bezeichnungsweise der verschiedenen Bearbeiter für die einzelnen Phasen derselben Systeme nicht immer die gleiche ist. Eine Vereinheitlichung scheint hier erwünscht.

erkennt an den charakteristischen Linien leicht das Auftreten der verschiedenen Phasen.

Tabelle 2
Gitterkonstanten (a) der α -Phase im System Cu-In

| In-Gehalt der Legierung | | Ab- schreck- temp. in °C | a | In-Gehalt der Legierung | | Ab- schreck- temp. in °C | a |
|----------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------|----------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------|
| Gew.-% | At.-% | | | Gew.-% | At.-% | | |
| 0 | 0 | 20 | $3,608 \pm 0,001$ | 14,0 | 8,2 | 20 | $3,643 \pm 0,002$ |
| 3,7 | 2,0 | 650 | $3,626 \pm 0,001$ | | | 400 | $3,649 \pm 0,002$ |
| | | 900 | $3,627 \pm 0,001$ | | | 650 | $3,683 \pm 0,001$ |
| 5,6 | 3,1 | 20 | $3,638 \pm 0,001$ | 18,0 | 10,8 | 20 | $3,641 \pm 0,002$ |
| | | 650 | $3,638 \pm 0,001$ | | | 400 | $3,649 \pm 0,002$ |
| | | 900 | $3,638 \pm 0,002$ | | | 650 | $3,702 \pm 0,002$ |
| 8,0 | 4,6 | 20 | $3,643 \pm 0,002$ | 20,0 | 12,1 | 20 | $3,642 \pm 0,002$ |
| | | 400 | $3,650 \pm 0,002$ | | | 400 | $3,647 \pm 0,002$ |
| | | 650 | $3,651 \pm 0,001$ | | | 650 | $3,702 \pm 0,002$ |
| 9,4 | 5,2 | 20 | $3,642 \pm 0,002$ | 30,0 | 19,2 | 20 | $3,643 \pm 0,002$ |
| | | 400 | $3,649 \pm 0,002$ | | | 400 | $3,649 \pm 0,002$ |
| | | 650 | $3,658 \pm 0,001$ | | | | |

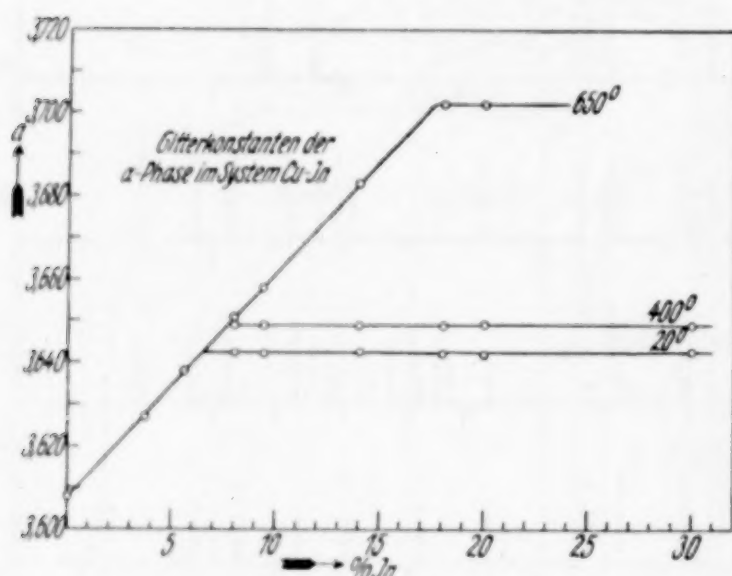


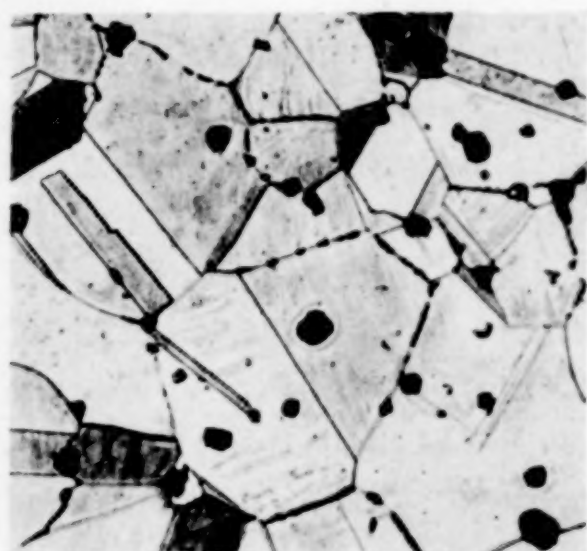
Fig. 3

α -Phase. Kupfer nimmt unter Bildung von α -Mischkristallen bei 715° bis zu $16,0\%$ Indium (Punkt K) in fester Lösung auf. Mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit zunächst zu und erreicht bei 574° den Maximalwert $19,2\%$ In. Bei weiterer Temperaturerniedrigung verschiebt sich die Sättigungsgrenze in Richtung niedrigerer

Indiumgehalte, und zwar bis etwa 400° sehr stark ($7,8\%$) und dann bis Raumtemperatur (20°) nur noch wenig auf $6,5\%$ In. Röntgenaufnahmen nach dem Rückstrahlverfahren an den $K_{\alpha 1}$ -Linien $\Sigma h^2 = 19$ und 20 gestatteten die Festlegung der Phasengrenze mit großer Genauigkeit. Tabelle 2 und Fig. 3 zeigen die Gitterkonstanten (a) einiger Legierungen der α -Phase in Abhängigkeit vom Indiumgehalt bei verschiedenen Temperaturen, von denen die Proben abgeschreckt wurden. Im Gebiete der ungesättigten α -Mischkristalle ist die Änderung von a der Konzentration proportional, wie dies VEGARD für andere Mischkristalle betonte; bei Sättigung an Indium wird der Wert der Kantenlänge a des Elementarkubus für die α -Phase bei 650° $3,702 \text{ \AA}$, bei 400° $3,649 \text{ \AA}$ und bei Raumtemperatur (20°)

3,642 Å gegenüber 3,608 Å für Kupfer. Aus der Fig. 3 sind die Sättigungskonzentrationen der α -Phase für Indium wie folgt zu entnehmen: 650° 17,6%, 400° 7,8% und 20° 6,5% In. Auch bei Vergleich der ersten vier Debyeaufnahmen, wie sie in Fig. 2 dargestellt sind, ergibt sich, daß die Verschiebung der Linien in Richtung kleinerer Winkel gegenüber denen des Kupfers bei einer Legierung mit 14,0% In nach dem Abschrecken von 650° stärker ist als bei langsam abgekühlten Legierungen mit 20,0 bzw. 30,0% In, d. h. die Gitterkonstante ist bei der abgeschreckten Probe größer als bei den langsam abgekühlten Legierungen.

Der Ausscheidungsvorgang $\alpha \rightarrow \alpha + (\alpha + \delta)$ entlang *b i* erfolgt bei geringer Übersättigung der α -Phase an Indium nur außerordent-

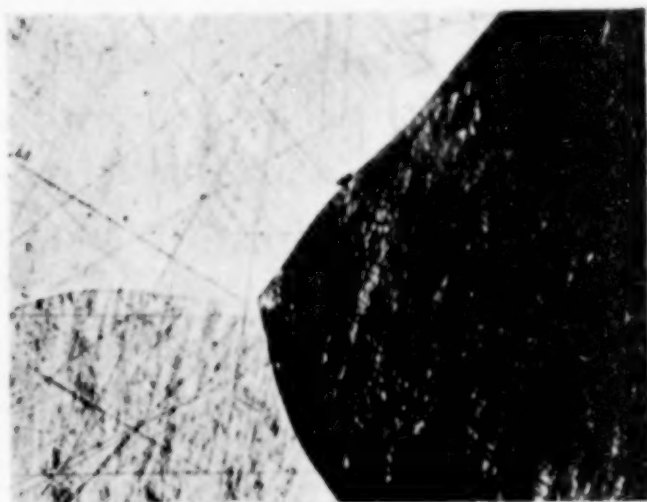


× 100

FeCl₃

Fig. 4

8,0% In von 690° abgeschreckt, α
(schwarze Stellen = Löcher)



× 35

FeCl₃

Fig. 5. 18,0% In

von 685° abgeschreckt, $(\alpha + \beta)$

lich langsam, so daß er sich der normalen thermischen Beobachtung entzieht. Vollständige Gleichgewichtseinstellung wurde bei diesen Legierungen erst bei der sehr langsamen Abkühlung innerhalb etwa 6—7 Wochen erreicht.

Untersuchungen über Härtesteigerungen beim Anlassen abgeschreckter Legierungen der α -Phase, wie sie infolge der Ausscheidung des $(\alpha + \delta)$ -Eutektoids zu erwarten sind, wurden bisher nicht ausgeführt.

Bei 715° setzen sich entlang *KLB* von 16,0—32,2% In primär ausgeschiedene, gesättigte α -Mischkristalle in peritektischer Reaktion zu β -Mischkristallen um. Dabei ist von *K* bis *L* das Erstarrungsgefüge heterogen ($\alpha + \beta$), während von *L* bis *B* die α -Mischkristalle vollständig auf Kosten der neu entstehenden β -Phase aufgezehrt werden.

Das Gefüge der α -Phase (Fig. 4)¹⁾ unterscheidet sich nicht von dem reinen Kupfers; β (dunkel) neben α (hell) erkennt man im Mikrobild einer Legierung mit 18,0% In in Fig. 5²⁾.

Tabelle 3
Debyeaufnahme einer Legierung mit 32,0% In nach dem Abschrecken von 650°
Cu_K-Strahlung

| ϑ kor. | J _{gesch.} | Ber. für $a = 3,00_s$ | Σh^2 | Strahlung | ϑ kor. | J _{gesch.} | Ber. für $a = 3,00_s$ | Σh^2 | Strahlung |
|------------------|---------------------|--------------------------|--------------|-----------|------------------|---------------------|--------------------------|--------------|-----------|
| 25,4 | s. | | | | 97,4 | sss. | | | |
| 29,5 | s. | | | | 99,4 | ss. | | | |
| 34,3 | s. | | | | 101,4 | ss. | | | |
| 37,9 | s.-m. | 38,1 | 2 | β | 103,0 | sss. | | | |
| 40,5 | m. | | | | 105,3 | sss. | | | |
| 42,2 | st.st. | 42,4 | 2 | α | 107,0 | sss. | | | |
| 43,3 | s.-m. | | | | 108,2 | m.-st. | 108,0 | 10 | α |
| 46,0 | s. | | | | 111,0 | sss. | | | |
| 46,3 | ss. | | | | 112,8 | sss. | | | |
| 49,1 | s. | | | | 115,0 | s. | | | |
| 51,1 | sss. | | | | 117,2 | ss. | | | |
| 52,6 | sss. | | | | 119,2 | ss. | | | |
| 53,6 | sss. | | | | 121,5 | ss. | | | |
| 55,3 | sss. | 55,0 | 4 | β | 123,8 | s. | | | |
| 58,0 | s. | | | | 125,3 | ss. | 124,8 | 12 | α |
| 60,2 | s. | | | | 128,4 | s.-m. | | | |
| 61,5 | m.-st. | 61,5 | 4 | α | 130,8 | m.-st. | | | |
| 62,5 | sss. | | | | 131,3 | ss. | | | |
| 64,4 | s.-m. | | | | 133,3 | m.-st. | | | |
| 66,5 | sss. | | | | 133,8 | ss. | | | |
| 68,6 | sss. | 68,9 | 6 | β | 137,0 | s. | | | |
| 69,7 | sss. | | | | 138,8 | m.-st. | | | |
| 72,5 | m. | | | | 142,0 | ss. | | | |
| 74,5 | s. | | | | 144,6 | s. | | | |
| 76,5 | s. | | | | 146,7 | st. | 146,4 | 14 | α |
| 77,6 | st. | 77,6 | 6 | α | 147,8 | m.-s. | | | |
| 80,2 | s. | | | | 152,3 | m.-s. | | | |
| 82,5 | sss. | | | | 153,4 | ss. | | | |
| 84,1 | sss. | | | | 156,1 | ss. | | | |
| 86,1 | m. | | | | 160,9 | st. | | | |
| 87,9 | m.-st. | | | | 163,0 | s. | | | |
| 89,8 | m. | | | | | | | | |
| 92,6 | m.-st. | 92,8 | 8 | α | | | | | |
| 95,7 | sss. | | | | | | | | |

β -Phase. β -Mischkristalle bestehen innerhalb des Dreieckes LM c (715° 28,7% In, 679° 36,0% In, 574° 31,7% In), sie erwiesen sich bei Untersuchung im polarisierten Licht als kubisch, ihre Zu-

¹⁾ Die Aufnahmen wurden mit dem Metallmikroskop A (Zeiss) unter Benutzung von Hauff-Platten Analo Flavin und Grünfilter angefertigt.
²⁾ Die Figur gibt einen Ausschnitt wieder, in dem der β -Kristall gut hervortritt; im Gesamtbild entspricht die Legierung der nach dem gezeichneten Zustandsdiagramm geforderten Zusammensetzung: Hauptmenge α neben wenig β .

sammensetzung läßt sich formelmäßig am einfachsten als Cu_4In (31,1% In), das bei höherer Temperatur mit den beiden Komponenten in beschränktem Umfange Mischkristalle bildet, angeben. Tabelle 3 enthält die im Röntgenogramm einer Legierung mit 32,0% In nach dem Abschrecken von 650° auftretenden, für Stäbchendicke und Abweichung des Kameraumfanges von 180 mm graphisch korrigierten Interferenzen (vgl. auch die graphische Darstellung für die gleiche Legierung in Fig. 2). Ein großer Teil der stärkeren Linien läßt sich als einem kubisch raumzentrierten Gitter mit der Kantenlänge $3,00_8 \text{ \AA}$ zugehörig deuten. Damit ist indessen keine Aufklärung der Struktur für die β -Phase gegeben und zunächst auch nicht beabsichtigt, wohl aber legt der vorliegende Befund die folgende Vermutung nahe: Das Auftreten der zahlreichen überzähligen Linien rührt her von einer Überstruktur des kubisch raumzentrierten Gitters der angegebenen Gitterkonstanten. Solche Überstrukturen wurden für Eutektoidlegierungen bereits häufiger beobachtet¹⁾. Es gelang bisher nicht, die für das Auftreten der Überstrukturlinien geforderte Vergrößerung des einfachen raumzentrierten Würfels und die Ordnung der Atome in dem so entstehenden Elementarbereich festzulegen. Zur weiteren Untersuchung der β -Phase und ihres Umwandlungsvorganges unterhalb 574° sollen Röntgenaufnahmen bei höheren Temperaturen herangezogen werden.

Nach den obigen Ausführungen scheint damit eine weitgehende Übereinstimmung dieser Phase mit den bekannten Kupferlegierungen des β -Messingtyps bezüglich der Struktur gegeben zu sein. Es ist beabsichtigt, auf diese Strukturanalogien im Zusammenhange später näher einzugehen; indessen erscheint es angebracht, hier bereits auf folgendes hinzuweisen: Die genau oder angenähert durch die Formulierungen CuZn , Cu_3Al und Cu_5Sn gekennzeichneten β -Phasen dieser Systeme besitzen übereinstimmend das nach HUME-ROTHERY²⁾ für die Gitterstabilität erforderliche Verhältnis 3 : 2 von Valenzelektronen zu Atomen. Die Formel Cu_4In , die nach dem vorliegenden Zustandsdiagramm der Zusammensetzung der β -Phase weitgehend

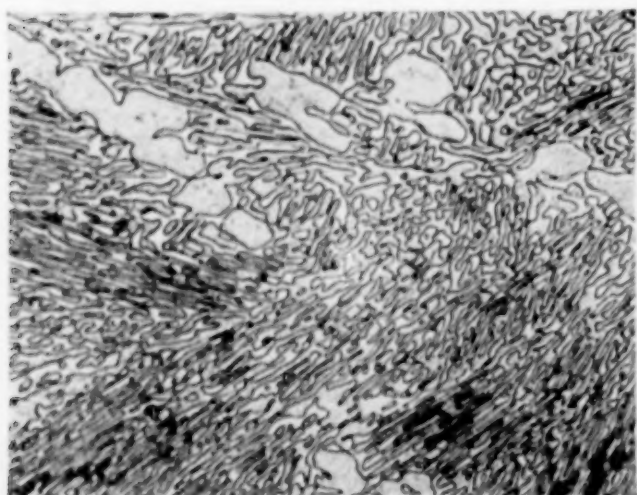
¹⁾ Vgl. dazu u. a. die Arbeiten G. WASSERMANN's über die Umwandlungsvorgänge in eutektoiden Legierungen; zusammenfassender Vortrag auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Göttingen 1934, vgl. Metallwirtschaft 13 (1934), 531; Angew. Chemie 47 (1934), 589; Cu_3Al : Metallwirtschaft 13 (1934), 133.

²⁾ W. HUME-ROTHERY, Journ. Inst. Met. 35 (1926), 313; vgl. auch A. WESTGREN, Angew. Chemie 45 (1932), 37.

gerecht wird, zeigt Abweichungen von der Valenzelektronenkonzentration 3:2¹⁾).

Bei 574° tritt eutektoider Zerfall der β -Phase in ($\alpha + \delta$) ein, die Gerade dieses Zerfalls bcd reicht von 19,2—42,3% In, das Maximum der Wärmetönung (c) liegt bei 31,7% In. Fig. 6 gibt das Mikrogefüge einer bei 540° getemperten und abgeschreckten Legierung mit 31,5% In wieder: Wenig α -Mischkristalle (hell) in eutektoider Grundmasse aus α und δ . Die β - und γ -Phase erstarren bei 679° (Punkt C 38,5% In) unter Bildung eines Eutektikums.

γ -Phase und δ -Phase. Die im Gebiete $NDOXaW$ beständigen γ -Mischkristalle haben in D (42,5% In 685°) ein Schmelzmaximum, das auf die Bildung einer intermetallischen Verbindung



$\times 200$ (NH_4)₂S₂O₈
Fig. 6. 31,5% In von 540° abgeschreckt,
 $\alpha + (\alpha + \delta)$ -Eutektoid

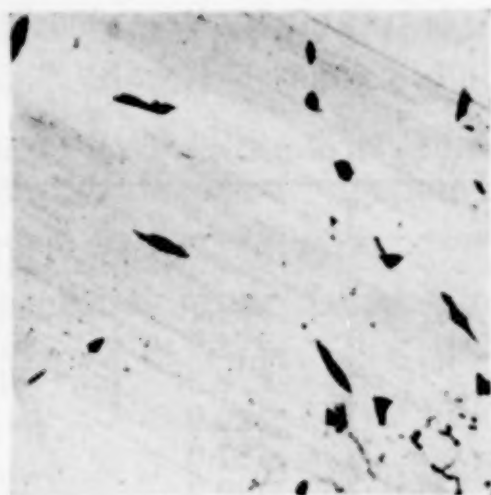
schließen läßt; eine einfache Formulierung derselben ist indessen nicht möglich. Versuche, die γ -Phase für Röntgenmessungen durch Abschrecken von Legierungen mit 40,5—43,5% In von 650° in Eiswasser zu erhalten, mißlingen; die Röntgenogramme zeigten stets nur die Interferenzen der unterhalb WaX stabilen δ -Phase. WESTGREN und PHRAGMEN²⁾ führten Versuche aus, die entsprechende Phase (β' nach WESTGREN und PHRAGMEN, γ nach

BAUER und VOLLENBRUCK) des Systems Cu-Sn durch Abschrecken zu fixieren. Diese Versuche verliefen jedoch ebenfalls negativ. Da der Übergang $\gamma \rightarrow \delta$ mit einer außerordentlich starken Wärmetönung verknüpft ist, wäre es möglich, daß die Abschreckgeschwindigkeit bei den vorliegenden Versuchen nicht groß genug gewesen ist, um die γ -Phase zu erhalten. In Fig. 7 ist das Gefügebild einer von 640° abgeschreckten Legierung mit 40,5% In wiedergegeben. Nach dem Zustandsdiagramm sollte diese Probe überwiegend γ -Mischkristalle neben wenig Eutek-

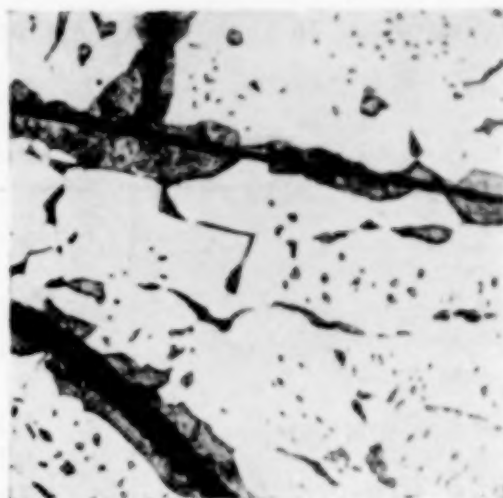
¹⁾ Auf die Abweichung der Valenzelektronenzahl von dem Wert 3 für Indium weist H. PERLITZ [Metallwirtschaft **12** (1933), 103] für eine Legierung Ag_3In hin. Vgl. auch S. 290, Anm. 1 dieser Arbeit.

²⁾ A. WESTGREN u. G. PHRAGMEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 83. Die γ -Phase im System Cu-Al scheint bisher mit Röntgenstrahlen nicht untersucht zu sein.

tikum ($\beta + \gamma$) enthalten, die geschilderten Erfahrungen bei der Röntgenuntersuchung der γ -Phase machen es jedoch wahrscheinlich, daß auch hier bereits die Umwandlung $\gamma \rightarrow \delta$ stattgefunden hat. Die Auf-

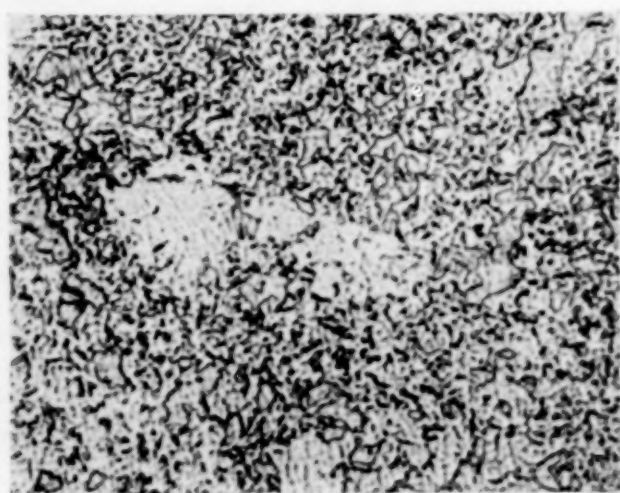


$\times 35$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Fig. 7. 40,5% In von 640°
abgeschreckt, ($\beta + \delta$)

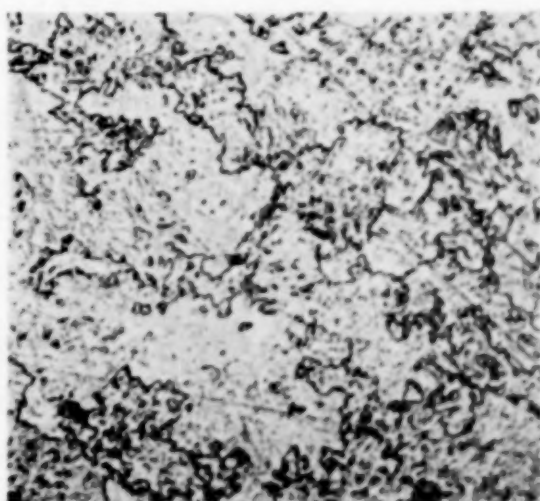


$\times 65$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Fig. 8. 41,5% In von 600°
abgeschreckt, $\delta + (\beta + \delta)$ -
Eutektikum

spaltung des Eutektikums, die in Fig. 7 seiner geringen Menge und der schwachen Vergrößerung wegen nicht zu erkennen ist, tritt in Fig. 8 an einer von 600° abgeschreckten Legierung mit 41,5% In deutlich hervor, auch ergibt sich bei Vergleich der Fig. 7 und 8, daß die Grenzlinie der an



$\times 100$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Fig. 9. 44,0% In von 640°
abgeschreckt, $\gamma \rightarrow \delta$



$\times 65$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Fig. 10. 44,5% In von 650°
abgeschreckt, $(\gamma + \delta) \rightarrow \delta$

Kupfer gesättigten δ -Mischkristalle den im Zustandsdiagramm gezeichneten Verlauf haben muß, denn die Menge der dunkel geätzten β -Kristalle hat in Fig. 8 trotz des höheren Indiumgehaltes dieser Probe zugenommen. Die in der Legierung der Fig. 8 beim Tempern aufgetretenen Risse lassen eine stärkere Volumenverminderung beim Übergang $\gamma \rightarrow \delta$ vermuten.

Legierungen mit 44,0 und 44,5% In (Fig. 9 und 10) weisen nach Abschrecken von 640 bzw. 650° und Behandeln mit Ammonpersulfatlösung starke Ätzfiguren auf, die wohl auch durch die Umwandlung $\gamma \rightarrow \delta$ verursacht wurden, in Fig. 10 sind noch die gemeinsamen Korngrenzen der bei der Abschrecktemperatur stabilen γ - und ε -Mischkristalle zu erkennen.

Tabelle 4

Linien im Debyeogramm einer Legierung mit 43,6% In (δ -Phase). Cu_K -Strahlung

| $\vartheta_{\text{korr.}}$ | $J_{\text{gesch.}}$ | $\vartheta_{\text{korr.}}$ | $J_{\text{gesch.}}$ | $\vartheta_{\text{korr.}}$ | $J_{\text{gesch.}}$ |
|----------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| 21,2 | ss. | 72,7 | m. | 118,4 | m. |
| 23,6 | ss. | 76,1 | m. | 121,0 | ss. |
| 29,3 | st. | 77,2 | st. | 122,5 | m. |
| 30,8 | ss. | 80,3 | s. | 125,0 | s. |
| 34,2 | m. | 83,7 | s. | 127,0 | s. |
| 35,9 | s. | 85,1 | s. | 130,3 | st. |
| 37,9 | m. | 86,9 | m. | 131,1 | s. |
| 40,3 | m.-st. | 88,1 | st. | 132,1 | m. |
| 42,0 | st.st. | 91,1 | s. | 134,4 | m. |
| 43,9 | m.-s. | 92,4 | s. | 136,9 | m.-st. |
| 47,3 | m.-s. | 95,1 | sss. | 139,9 | ss. |
| 49,5 | sss. | 97,2 | sss. | 142,6 | ss. |
| 49,9 | sss. | 100,2 | s. | 145,1 | s. |
| 52,1 | m. | 102,8 | ss. | 147,7 | st. |
| 55,5 | m. | 105,1 | ss. | 148,6 | s. |
| 58,7 | m. | 106,9 | s.-m. | 150,4 | ss. |
| 61,2 | st. | 111,4 | sss. | 152,4 | m.-st. |
| 64,1 | sss. | 113,2 | s.-m. | 153,6 | m. |
| 65,6 | ss. | 115,4 | m. | 160,4 | s.-m. |
| 69,5 | s. | 117,4 | s. | 161,7 | m. |

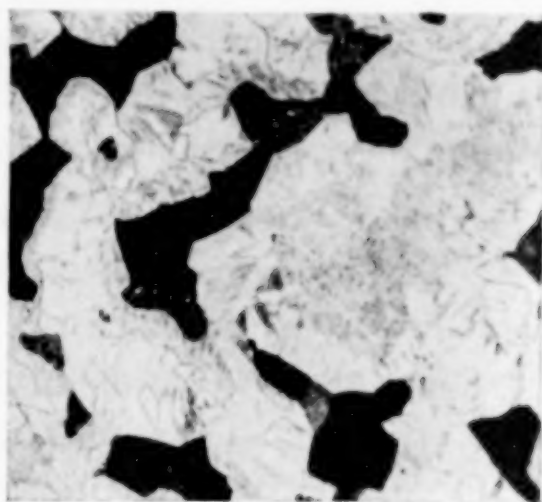
Die Entstehung der δ -Mischkristalle aus den γ -Mischkristallen vollzieht sich entlang $W\alpha X$ in Übereinstimmung mit der Phasenregel¹⁾ über ein heterogenes Gebiet, das Maximum der Umwandlungstemperatur (a) liegt bei 630°, Zusatz von Kupfer oder Indium erniedrigt die Temperatur der Umwandlung auf 616 bzw. 615° (W bzw. X). Die δ -Phase schließt in ihrem Existenzgebiet (42,3 bis 44,5% In) die nach W. HUME-ROTHERY zur Bildung einer intermetallischen Phase vom γ -Messingtyp (Valenzelektronen : Atomzahl = 21 : 13) der Formulierung Cu_9In_4 geforderte Zusammensetzung (44,5% In) als Grenzkonzentration ein. Indessen ist eine vollständige Indizierung unter Anlehnung an die von BRADLEY und JONES²⁾ für Cu_9Al_4 gefundene Struktur nicht möglich. In Tabelle 4

¹⁾ Die Sättigungsgrenze der δ -Mischkristalle für Indium bei 615° ist gegenüber derjenigen der γ -Mischkristalle nach der Seite des Kupfers verschoben, wie es die Phasenlehre fordert; indessen ist diese Verschiebung sehr geringfügig ($\sim 0,3\%$), so daß bei der gewählten Verkleinerung die beiden Phasengrenzen in X zusammenzulaufen scheinen.

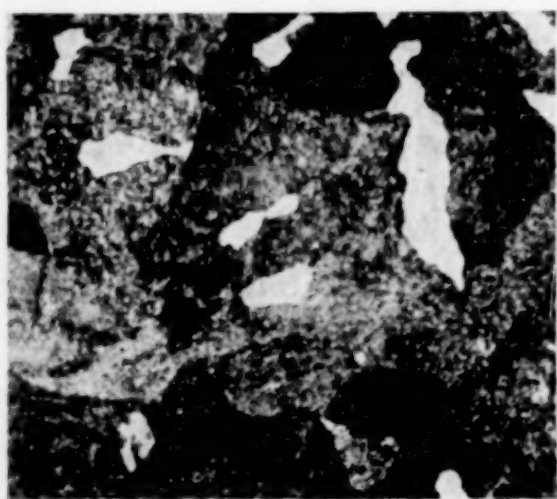
²⁾ A. J. BRADLEY u. PH. JONES, Journ. Inst. Met. 51 (1933), 137.

sind die beobachteten, graphisch korrigierten Interferenzen einer Legierung mit 43,6% In zusammengestellt. Das Röntgenogramm (vgl. auch die graphische Darstellung für die gleiche Legierung in Fig. 2) ist den bekannten Bildern vom γ -Messingtyp (Cu_5Zn_8 , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) ähnlich, damit erscheint die Analogie der δ -Phase des Systems Cu-In zu diesen Strukturen weitgehend gesichert zu sein; eine vollständige Strukturbestimmung unter Angabe der Formulierung steht einstweilen noch aus.

ε -Phase, η' -Phase und η -Phase. ε -Mischkristalle kommen entlang PQ (683° 43,8% In, 671° 45,1% In) zur Abscheidung, ihr Homogenitätsbereich wird mit abnehmender Temperatur schmaler, im Punkte Y tritt bei 615° eutektoider Zerfall in $(\delta + \eta')$ ein. Die Fig. 11 und 12 geben das oberhalb 615° stabile Gefüge (ε hell, η' dunkel) von Proben mit 45,5 und 46,5% In wieder, Fig. 13 zeigt die in der Legierung mit 45,5% In nach dem Tempern bei 600° eingetretene eutek-



× 35 FeCl₃
Fig. 11. 45,5% In von 650°
abgeschreckt, ($\varepsilon + \eta'$)



× 35 FeCl₃
Fig. 12. 46,5% In von 650°
abgeschreckt, ($\varepsilon + \eta'$)



× 35 (NH₄)₂S₂O₈
Fig. 13. 45,5% In von 600°
abgeschreckt, $\eta + (\delta + \eta')$ -Eutektoid

toide Aufspaltung $\varepsilon \rightarrow (\delta + \eta')$. Versuche zur röntgenographischen Untersuchung der ε -Phase sind bisher nicht ausgeführt worden.

Die η' - bzw. η -Phase (46,7—53,5% In) schließen die der Formel Cu_2In zugehörige Zusammensetzung (47,5% In) ein. Bei 389° tritt auf den thermisch nach dem Differenzverfahren aufgenommenen

Erhitzungskurven der Legierungen mit 45—58% In eine schwache Unstetigkeit auf, es ist wahrscheinlich, daß bei dieser Temperatur η eine Umwandlung erfährt, wenngleich eine Temperaturabhängigkeit dieser Umwandlung nicht nachgewiesen werden konnte. Man bevorzugte deshalb für die oberhalb 389° auftretende Form die Bezeichnung η' , die Umwandlungslinie $\eta' \rightarrow \eta$ ist im Gebiet fest/flüssig bis h gestrichelt gezeichnet.

Ein Vergleich der Struktur der η -Mischkristalle mit derjenigen von Phasen der Valenzelektronenkonzentration 7:4 (ϵ -Messingtyp, hexagonale Kugelpackung) und mit der vergleichbaren Phase des Systems Ag-In¹⁾ wurde bisher nicht vorgenommen.

φ -Phase und Indium. Bei 310° vollzieht sich entlang STG die peritektische Reaktion (η + Schmelze) $\rightarrow \varphi$, die Lage des Homogenitätsgebietes der φ -Mischkristalle wurde zu 55,3—55,9% Indium bei Zimmertemperatur nach Schliffbildern angenommen²⁾. Wie bereits bei der Beschreibung der mikroskopischen Untersuchung (S. 276) der Legierungen dieser und ähnlicher Zusammensetzungen ausgeführt wurde, ist die Herstellung einer technisch einwandfreien Politur hier schwierig. Es wurde daher auf die Wiedergabe von Gefügebildern verzichtet. Die langsame Gleichgewichtseinstellung bei Proben dieser und höherer Indiumgehalte bewirkt eine gewisse Unsicherheit für die Festlegung der Phasengrenzen. Mit Sicherheit ließ sich nach dem mikroskopischen Befunde feststellen, daß den φ -Mischkristallen nur ein schmales Existenzgebiet zukommt.

φ -Mischkristalle und Indium erstarren bei 153° und 99,1% Indium unter Bildung eines Eutektikums, dessen Struktur sich an Schliffen besonders bei deren Betrachtung im Dunkelfeld einwandfrei erkennen ließ. Versuche zur Ermittlung einer eventuellen Löslichkeit von Kupfer in Indium unterhalb 153° sind bisher nicht ausgeführt worden. Der Schmelzpunkt des Indiums wurde zu 155,4° durch Aufnahme von Abkühlungs- und Erhitzungskurven mit einem

¹⁾ Diese Ag-In-Phase hat nach eigenen Untersuchungen als Grenzkonzentrationen die Zusammensetzungen Ag_3In bzw. Ag_2In . Über die Struktur einer Legierung Ag_3In vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. 60 (1927), 1294; Z. phys. Chem. 133 (1928), 397. H. PERLITZ, Metallwirtschaft 12 (1933), 103 errechnet aus dieser Zusammensetzung für das Indium, abweichend von der sonst bei Metallen der Nebengruppen innegehaltenen Salzvalenz, 4 Valenzelektronen pro Atom. Es muß einstweilen dahingestellt bleiben, ob dies völlig eindeutig ist.

²⁾ Die Angabe einer Formel für diese Phase erscheint ohne Kenntnis ihrer Struktur nicht tunlich.

gezeichneten Thermometer gefunden, d. h. um 1° tiefer, als er von ROTH, MEYER und ZEUNER¹⁾ angegeben wird.

Eigenschaften der Kupfer-Indiumlegierungen

Zwischen den Legierungen des Kupfers mit Indium, Gallium, Zink, Zinn und Aluminium besteht, wie sich bei Vergleich ihrer Zustandsdiagramme erwarten läßt, Ähnlichkeit auch in der Farbe und den mechanischen Eigenschaften. Im Gebiet der α -Mischkristalle geht die Farbe von der des reinen Kupfers über Bronzetöne (5 bis 10% In) zu der des Messings (bis 18% In) über. Heterogene ($\alpha + \delta$)-Legierungen zeigen entsprechend der Zunahme der δ -Phase Aufhellung bis zu hellgelb. Die Härte des Kupfers wird durch Indiumzusatz kaum erhöht, die Härtesteigerung im Ofen erkalteter Proben dürfte geringer sein als bei den entsprechenden Galliumbronzen; vielleicht tritt beim Anlassen abgeschreckter Legierungen der α -Phase Ausscheidungshärtung ein. Die silberfarbene δ -Phase ist sehr hart und spröde, diese Härte überträgt sich auf das Gebiet der ($\alpha + \delta$)-Mischkristalle, die durch das gleichzeitige Vorhandensein einer sehr harten und einer relativ weichen Komponente große Festigkeit aufweisen. Auch die η -Phase zeichnet sich durch Sprödigkeit aus, in ihrer Farbe ist sie der δ -Phase ähnlich. Legierungen, die φ -Mischkristalle enthalten, sind weich und leicht verformbar, von 60% Indium an kommen die Eigenschaften der Proben infolge der Zunahme des Eutektikums ($\varphi + \text{In}$) denen des Indiums recht nahe. Die Farbe ist von 54% Indium an mattgrau, erst bei hohen Indiumgehalten (90% und mehr) tritt der metallische Glanz reinen Indiums auf.

Zusammenstellung der im System Kupfer-Indium auftretenden Phasen

α -Phase. Feste Lösung von Indium in Kupfer; Sättigungsgrenze bei 715° 16,0%, bei 574° 19,2% und bei 20° 6,5% In. Cu-Gitter durch Indiumzusatz stark aufgeweitet.

β -Phase. Existenzbereich oberhalb 574° bei etwa 32% In, bei dieser Temperatur eutektoider Zerfall in $\alpha + \delta$. Durch Abschrecken bei Zimmertemperatur zu erhalten. Gitter der abgeschreckten Legierung wahrscheinlich Überstruktur des kubisch raumzentrierten Würfels. Analogie zu den β -Messingtypen (Valenzelektronenzahl: Atomzahl = 3 : 2). Einfachste Formulierung Cu_4In .

¹⁾ W. A. ROTH, I. MEYER u. H. ZEUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 309.

γ -Phase. Nur oberhalb 630 bzw. 616° beständig, nicht abschreckbar. Homogenitätsbereich etwa 3% in der Nähe von 43% Indium.

δ -Phase. Bei Raumtemperatur von 42,3—44,5% In beständig. Struktur kubisch, ähnlich bekannten γ -Messingtypen (Valenzelektronenzahl : Atomzahl = 21 : 13).

ε -Phase. Enges Homogenitätsgebiet bei etwa 45% In, nur bei hohen Temperaturen beständig, bei 615° eutektoider Zerfall in $\delta + \eta'$.

η -Phase. Bei Raumtemperatur von 46,7—53,5% In beständig, bei 389° Umwandlung $\eta \rightarrow \eta'$. Mögliche Formel Cu_2In .

φ -Phase. Sehr enger Homogenitätsbereich von 55,3—55,9% In bei Raumtemperatur.

Herrn Prof. Dr. W. BILTZ danken wir für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und für ihre Förderung durch Überlassung der Institutsmittel.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1934.

Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Gallium ¹⁾

VON FRIEDRICH WEIBKE

Mit 15 Figuren im Text

Die ersten Angaben über Galliumlegierungen stammen bereits von dem Entdecker des Galliums, LECOQ DE BOISBAUDRAN, der dessen Legierbarkeit mit Indium und mit Aluminium²⁾ prüfte. In neuerer Zeit haben sich nach der technischen Herstellung des Metalls durch die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, Zweigstelle der Kaliwerke Aschersleben, die Untersuchungen über Galliumlegierungen gehäuft³⁾. Im Rahmen einer Systematik der Kupferlegierungen und im Zusammenhange mit raumchemischen Fragen⁴⁾ interessierte das Verhalten von Indium⁵⁾ und von Gallium zu Kupfer. Es wurde daher das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Gallium auf Anregung von Herrn Professor W. BILTZ nach thermischen, mikrographischen und röntgenographischen Methoden untersucht. Im folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen mitgeteilt.

Die Herstellung der Legierungen

Das zur Herstellung der Legierungen verwendete Galliummetall enthielt nach Mitteilung der Vereinigten Chemischen Fabriken zu

¹⁾ Ein Vorbericht, der indessen durch die vorliegende Mitteilung überholt ist, wurde am 21. Februar 1933 im Bezirksverein Hannover des Vereins Deutscher Chemiker gegeben. Vgl. Angew. Chem. **46** (1933), 224; Metallwirtschaft **12** (1933), 389.

²⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN, vgl. in Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chem. IV, 1 (1911), S. 216.

³⁾ Vgl. u. a. N. A. PUSCHIN, S. STEPANOVIĆ u. V. STAJIĆ, Über die Legierungen des Galliums mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und Aluminium, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 329; N. A. PUSCHIN u. V. STAJIĆ, Über die Legierungen des Galliums mit Aluminium, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 26. Abweichende Ergebnisse an dem gleichen System erhielt E. JENCKEL, Vortrag auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Göttingen 1934, vgl. Metallwirtschaft **13** (1934), 531; Angew. Chem. **47** (1934), 589; W. KLEMM u. H.-U. VON VOGEL, Über die Chalkogenide von Gallium und Indium, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 45. W. KROLL, Legierungen des Galliums, Metallwirtschaft **11** (1932), 435.

⁴⁾ Vgl. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, L. Voss, Leipzig 1934.

⁵⁾ FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium. Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 273 (vorstehende Mitteilung).

Leopoldshall als Verunreinigungen höchstens 0,02% Zink und 0,02% Kupfer. Die zum Einschmelzen der Proben verwendete Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie in der vorstehenden Mitteilung über die Kupfer-Indiumlegierungen näher beschrieben ist. Man konnte jedoch von etwa 58% Gallium bis zum reinen Gallium hier mit Vorteil Schmelztiegel aus Supremaxglas verwenden. Gallium neigt dazu, bei Temperaturen oberhalb etwa 700° mit Porzellan oder Glas oberflächlich unter Bildung eines in Säuren unlöslichen Produktes, vermutlich eines Silicides zu reagieren; man vermied deshalb eine jedesmalige Überhitzung des reinen Metalls dadurch, daß man Vorlegierungen geeigneter Zusammensetzungen zur Bereitung der gewünschten Schmelzen benutzte. Durch die Wiederverwendung untersuchter Proben als Vorlegierungen war es möglich, mit Gallium weitgehend zu sparen. Die Zusammensetzung der Legierungen wurde durch chemische Analyse kontrolliert. Dazu löste man zerkleinerte Proben der Legierungen in Salpetersäure, verdünnte und bestimmte einen eventuellen Löserückstand nach dem Abfiltrieren durch Verglühen. Das Kupfer wurde elektrolytisch abgeschieden und das Gallium nach GEILMANN und WRIGGE¹⁾ mittels Oxychinolin gefällt. In den Legierungen bis zu etwa 35% Gallium ergab sich keine merkliche Verschiebung der analytisch gefundenen Zusammensetzung gegenüber der aus der Einwaage berechneten, bei Proben höheren Galliumgehaltes traten Verschiebungen bis zu 1% nach der kupferreicheren Seite ein. Den Werten der Tabelle 1 (S. 296—297) sind die Analysendaten nach Abzug des geringen Löserückstandes und Umrechnung auf 100 zugrunde gelegt.

Die thermische Analyse und die mikroskopische und röntgenographische Untersuchung der Legierungen

Die Aufnahme der Temperatur/Zeitkurven erfolgte teils durch subjektive Ablesung am Millivoltmeter in der beim System Kupfer-Indium geschilderten Weise, teils durch photographische Registrierung nach KURNAKOW²⁾ mittels Spiegelgalvanometer und rotierender Trommel (Kipp & Zonen, Holland). Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wurde die Empfindlichkeit des Galvanometers über geeignete Vor- und Parallelwiderstände so eingestellt, daß der Breite des photographischen Papiers (12 cm) eine Temperaturdifferenz von maximal 250° entsprach. Die Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit war wesentlich geringer als bei subjektiver Ablesung; die in Mengen von

¹⁾ W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 129.

²⁾ N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. **42** (1904), 184.

etwa 25 g verwendeten Legierungen brauchten etwa 6—7 Sekunden, um sich um 1° abzukühlen oder zu erwärmen. Das Thermoelement bestand aus 0,2 mm starken Drähten aus Pt bzw. Pt-Rh, geeicht wurde mit den Schmelzpunkten von Sn, Cd, Zn, Sb, Ag, Cu und dem des Eutektikums Ag/Cu. Die Festlegung der Temperaturen von Umwandlungen der erstarrten oder — im Gebiete von 40—70% Gallium — der teilweise erstarrten Proben geschah durch Temperatur/Temperaturdifferenz-Messungen nach dem Prinzip von SALADIN-LE CHATELIER¹⁾.

Für die Homogenisierung der Legierungen durch Tempern gilt das gleiche wie beim System Cu-In, bei 800° wurde die Temperzeit auf $1\frac{1}{2}$ Tage verkürzt. Bei Legierungen, die eutektisch Gallium enthalten, wurde von Temperaturen etwa 100° unterhalb der Soliduskurve innerhalb 6—7 Tagen auf 240° abgekühlt, wobei man die Proben bei 450° 24 Stunden beließ. Dann senkte man in weiteren 6—7 Wochen die Temperatur auf Zimmerwärme. Diese langsame Abkühlung der Legierungen erwies sich als notwendig, um bei den niedrigen Erstarrungstemperaturen und den relativ großen Erstarrungsintervallen Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Da das Gallium zu Unterkühlungen neigt, wurden diese Proben vor der Aufnahme der Erhitzungskurven auf 0° gebracht.

Die mikroskopische und röntgenographische²⁾ Untersuchung der Kupfer-Galliumlegierungen wurde in gleicher Weise ausgeführt wie bei den Indiumbronzen. Schliffe ließen sich nur von Legierungen mit höchstens 63% Gallium herstellen, bei höheren Galliumgehalten verschmiert das tief schmelzende Eutektikum die Legierung. Zum Ätzen der Schliffe wurde in gleicher Art verfahren wie beim Kupfer-Indium, auch bewährte sich für das kupferreiche Gebiet das direkte Polieren mit verdünntem Ammoniak.

Die erhaltenen Ergebnisse und das danach entworfene Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Gallium

Es wurden insgesamt 65 Legierungen und die reinen Metalle untersucht. In Tabelle 1 sind die auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven dieser Legierungen auftretenden Unstetigkeiten zusammengestellt, außerdem enthält die Tabelle Angaben über die auftretenden Phasen und die sich bei den angegebenen Temperaturen vollziehenden Umsetzungen in den Legierungen nach mikroskopischem und röntgenographischem Befund. Die mit * bezeichneten Temperaturwerte sind Messungen nach dem SALADIN-Verfahren entnommen,

¹⁾ H. LE CHATELIER, Rev. Métallurgie 1 (1904), 134. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie beim System Cu-In, vgl. vorstehende Mitteilung.

²⁾ Für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen und für Hilfe bei deren Auswertung danke ich Herrn K. MEISEL.

alle übrigen Daten konnten an Zeit-Temperaturkurven gefunden werden. Einige geklammert angegebene Werte konnten thermisch auch durch Differenzmessungen nicht beobachtet werden, sie ergeben sich aus Röntgenmessungen und aus dem gezeichneten Zustandsdiagramm nach den Forderungen der Phasenlehre.

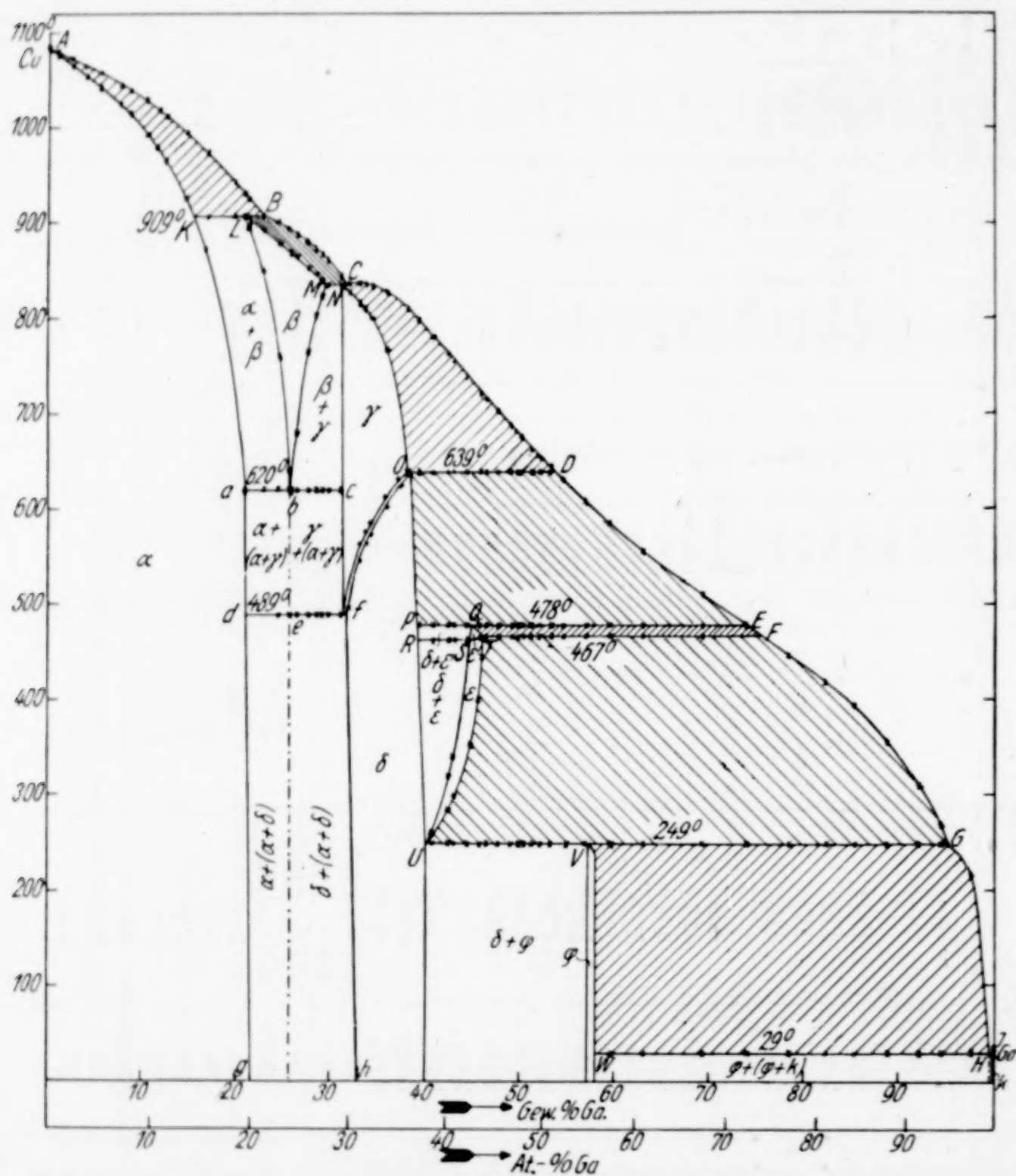


Fig. 1. Zustandsdiagramm des Systems Cu-Ga

In Fig. 1 ist das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Gallium, wie es sich aus den Daten der Tabelle 1 und aus den Röntgenuntersuchungen ergibt, in der üblichen Darstellung gezeichnet. Die Angabe der Konzentration geschah nach Gewichtsprozenten, indessen tritt eine starke Verschiebung bei der Auftragung nach Atom-

prozenten (unterer Maßstab) infolge der nicht sehr verschiedenen Atomgewichte der beiden Komponenten nicht ein. Auch hier wurde

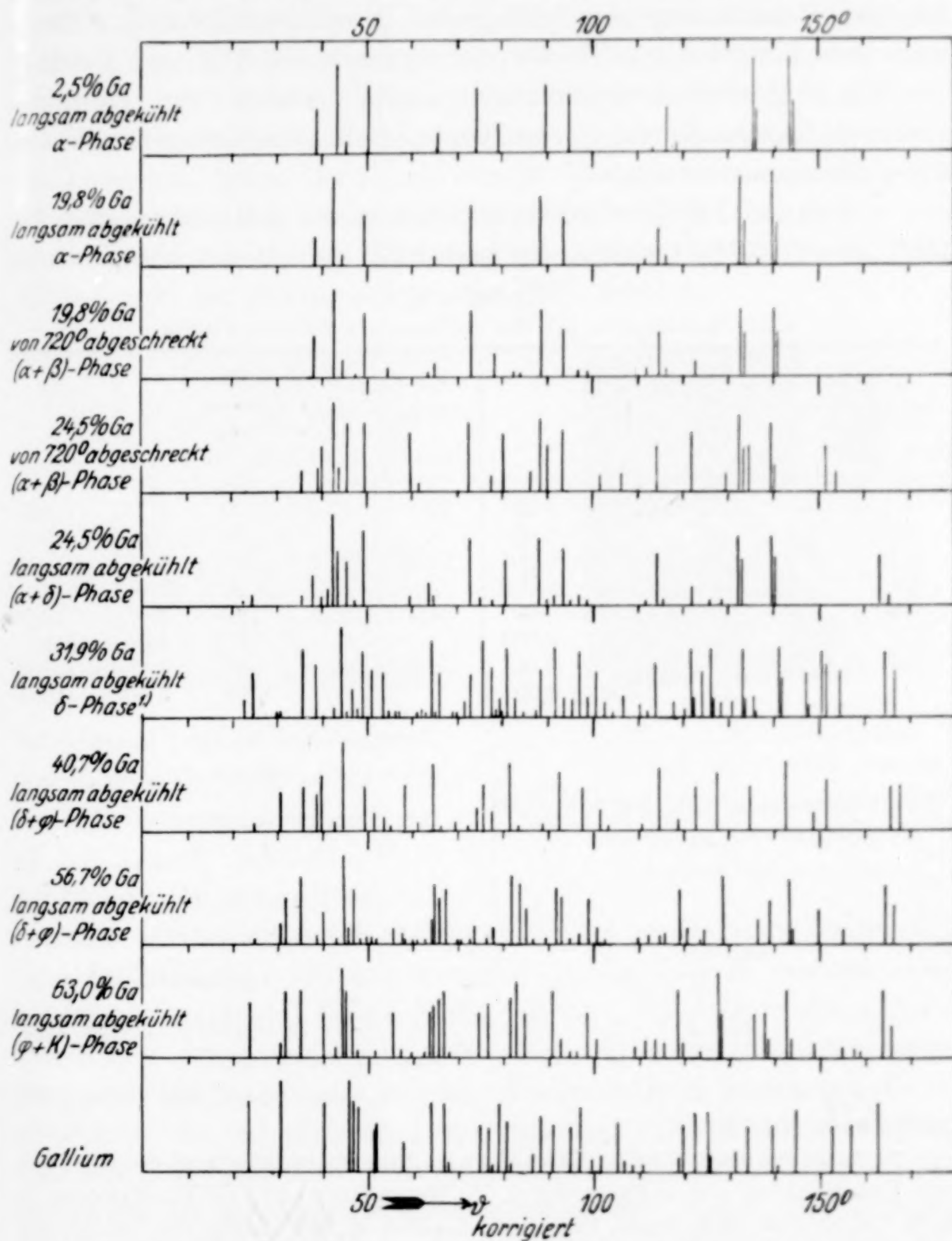


Fig. 2. Debyeogramme einiger Legierungen des Systems Kupfer-Gallium wie beim Cu-In, auf die Eintragung der zur Konstruktion des Zustandsdiagrammes verwendeten beobachteten Haltezeiten der peri-

1) Die in dieser Legierung nach dem Zustandsdiagramm noch vorhandene, außerordentlich geringe Menge der α -Phase war im Debyeogramm nicht mehr erkennbar.

tektischen Umsetzungen, der eutektischen Kristallisation und des eutektoiden Zerfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Bei der Bezeichnung der homogenen Mischkristallphasen richtete man sich weitgehend nach der der Systeme Cu-Al¹⁾ und Cu-In²⁾.

Fig. 2 gibt Strichzeichnungen einer Auswahl von charakteristischen Debyeogrammen von Kupfer-Galliumlegierungen verschiedener Zusammensetzungen.

α -Phase.³⁾ Kupfer löst unter Bildung von α -Mischkristallen bei 909° bis zu 15,7% Gallium, die Löslichkeit nimmt mit abnehmender

Tabelle 2
Gitterkonstanten (a) der α -Phase im System Cu-Ga

| Ga-Gehalt der Legierung | | Ab- schreck- temp. in ° C | a | Ga-Gehalt der Legierung | | Ab- schreck- temp. in ° C | a |
|----------------------------|-------|------------------------------------|-------------------|----------------------------|-------|------------------------------------|-------------------|
| Gew.-% | At.-% | | | Gew.-% | At.-% | | |
| 0 | 0 | 20 | 3,608 \pm 0,001 | 19,8 | 18,3 | 720 | 3,661 \pm 0,001 |
| 2,5 | 2,2 | 20 | 3,615 \pm 0,001 | | | 20 | 3,660 \pm 0,001 |
| 5,0 | 4,5 | 20 | 3,621 \pm 0,001 | 22,9 | 21,3 | 720 | 3,660 \pm 0,003 |
| 8,6 | 7,9 | 20 | 3,630 \pm 0,002 | | | 20 | 3,664 \pm 0,001 |
| 10,6 | 9,8 | 20 | 3,637 \pm 0,001 | 24,2 | 22,5 | 720 | 3,660 \pm 0,003 |
| 14,5 | 13,4 | 20 | 3,646 \pm 0,001 | | | 20 | 3,664 \pm 0,001 |
| 16,9 | 15,6 | 720 | 3,653 \pm 0,001 | 24,5 | 22,8 | 720 | 3,660 \pm 0,002 |
| | | 20 | 3,653 \pm 0,001 | | | 20 | 3,665 \pm 0,001 |

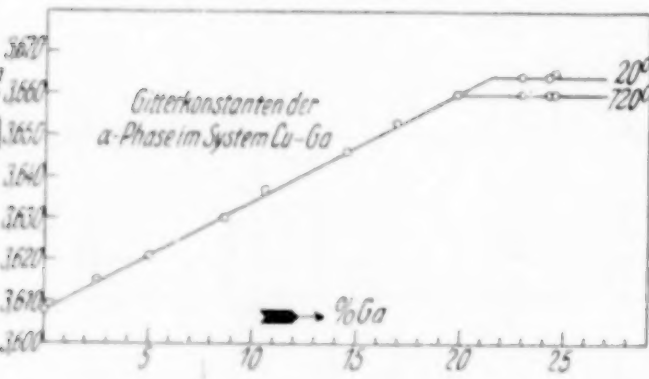


Fig. 3

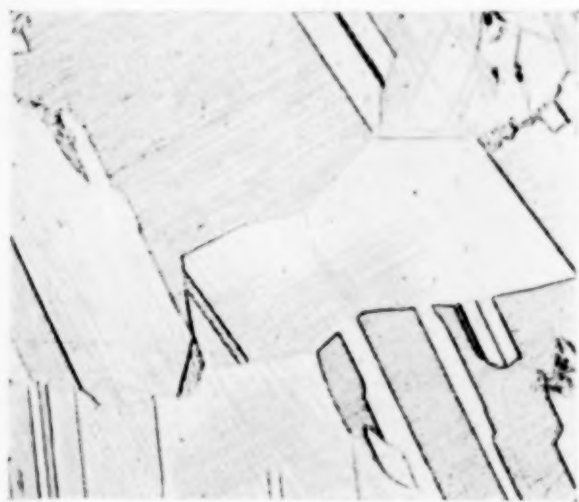
Temperatur zu und beträgt bei 620° bis zu 20,8% (Punkt a) und bei Zimmertemperatur bis zu 21,5% Gallium (Punkt g). In Tabelle 2 und in Fig. 3 sind die nach dem Rückstrahlverfahren an den $K_{\alpha 1}$ -Linien $\Sigma h^2 = 19$

¹⁾ D. STOCKDALE, Journ. Inst. Met. **31** (1924), 275.

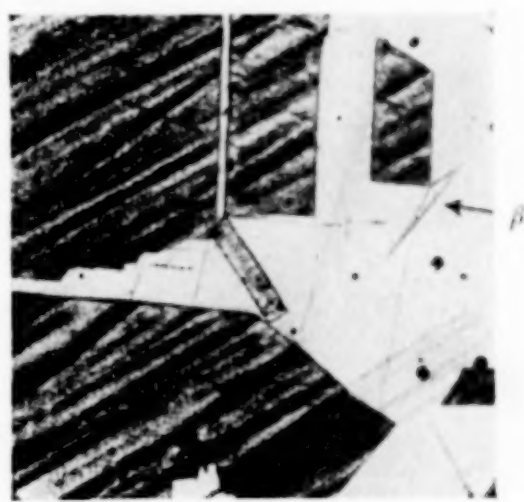
²⁾ FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 273 (vorstehende Mitteilung).

³⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Eine thermische und mikrographische Untersuchung der α -Phase durch W. HUME-ROTHERY, G. W. MARBOTT u. K. M. CH. EVANS [Phil. Trans. Roy. Soc., London A **233** (1934), 76] ist im allgemeinen mit den Ergebnissen dieser Arbeit im Einklang. Abweichungen geringfügiger Art ergeben sich für die Temperatur der peritektischen Umsetzung, die von den genannten Autoren zu 914° ermittelt wird, und für den Verlauf der Sättigungsgrenze dieser Phase für Gallium, die bei 914° mit 17,5%, bei 620° mit 21,6% und bei 200° mit 20,01% Ga angegeben wird. Die Löslichkeit vom Gallium in Kupfer nimmt also nach HUME-ROTHERY u. Mitarb. bis 620° zunächst zu, um dann bis 200° wenig zurückzugehen, während sich nach der vorliegenden Mitteilung eine weitere schwache Löslichkeitszunahme bis Zimmertemperatur ergibt.

und 20 ermittelten Gitterkonstanten einiger Legierungen der α -Phase bei Zimmerwärme und nach dem Abschrecken von 720° wiedergegeben. Der Fig. 3 ist zu entnehmen, daß die Sättigungsgrenze der α -Phase für Gallium den im Zustandsdiagramm gezeichneten Verlauf haben muß. Auch hier ist wie beim Cu/In im Gebiete der ungesättigten α -Mischkristalle die Änderung der Kantenlänge a des Elementarkubus dem Galliumgehalt proportional, wie es nach VEGARD zu erwarten ist. Die Gitterkonstante des reinen Kupfers $3,608 \text{ \AA}$ wächst bei Zusatz von Gallium und erreicht bei Sättigung an Gallium bei 720° den Wert $3,660 \text{ \AA}$ und bei Zimmertemperatur (20°) $3,664 \text{ \AA}$.



$\times 13$ mit NH_3 poliert
Fig. 4. 16,9 % Ga
Langsam erkaltet, α



$\times 20$ mit NH_3 poliert
und mit FeCl_3 stark geätzt
Fig. 5. 16,9 % Ga von 850° ab-
geschreckt, β -Kristall in sonst
homogener α -Grundmasse

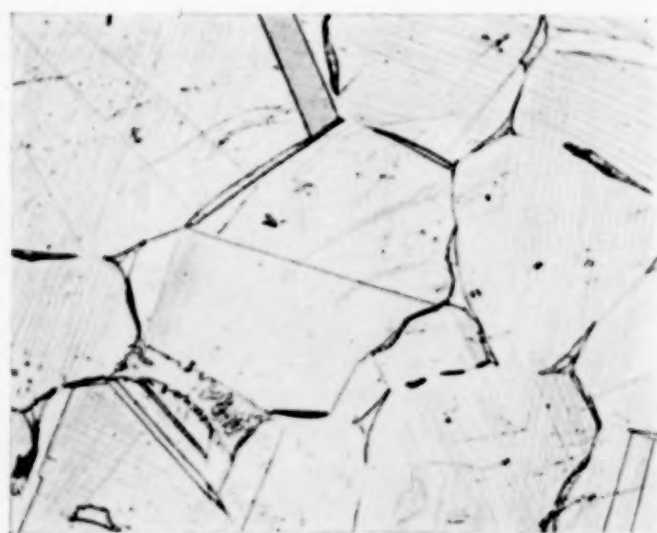
Bei 909° vollzieht sich entlang KLB die peritektische Umsetzung ($\alpha + \text{Schmelze}$) $\rightarrow \beta$, das heterogene Gebiet ($\alpha + \beta$) erstreckt sich bei dieser Temperatur bis zu 20,8% Gallium. Das Gefüge der α -Phase ähnelt dem des Kupfers sehr stark, Fig. 4 gibt das Bild einer Legierung mit 16,9% Gallium wieder. Nach starkem Ätzen mit Ferri-chlorid ist an der gleichen Legierung nach dem Abschrecken von 850° nur eine Spur eines β -Kristalls zu erkennen (Fig. 5), wie es der Zeichnung des Zustandsdiagrammes entspricht. Fig. 6 und 7 zeigen Mikraufnahmen einer Legierung mit 19,8% Gallium nach dem Abschrecken von 850 bzw. 740° , d. h. aus dem heterogenen Gebiet ($\alpha + \beta$). Charakteristisch für die β -Phase ist das nadelige Gefüge, das in Fig. 6 überwiegt, dagegen in der von 740° abgeschreckten Probe (Fig. 7) nur noch in geringer Menge vorhanden ist.

β -Phase. β -Mischkristalle sind im Gebiet LMb (909° 20,8% Ga, 835° 29,2% Ga, 620° 25,7% Ga) beständig, ihre mittlere Zusammen-

setzung läßt sich durch die Formel Cu_3Ga ausdrücken, bei höherer Temperatur ist Löslichkeit von einigen Prozenten für Kupfer und für Gallium in dieser intermetallischen Verbindung vorhanden. Die besonders stark ausgeprägte Ähnlichkeit dieses Teiles des Zustandsdiagrammes mit dem entsprechenden des Systems Kupfer-Aluminium legte die Vermutung nahe, daß auch Strukturanalogien nachweisbar sein müßten. Es ließ sich bisher zeigen, daß die β -Phase kubische Symmetrie besitzt. Die erhaltenen Röntgenogramme sind indessen verschieden je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit der untersuchten



× 35 mit NH_3 poliert
Fig. 6. 19,8 % Ga
von 850° abgeschreckt, ($\alpha + \beta$)



× 35 mit NH_3 poliert
Fig. 7. 19,8 % Ga von 740° abgeschreckt,
wenig β -Nadeln in α -Grundmasse

Proben. Es liegt also offenbar ein ganz ähnlicher Vorgang, wie er von WASSERMANN¹⁾ an der β -Phase des Systems Cu-Al kürzlich beschrieben wurde, vor. Die Analogie der β -Phasen beider Systeme, deren Umwandlungsvorgänge durch Röntgenaufnahmen bei höheren Temperaturen noch weiterhin verfolgt werden sollen, findet eine Stütze noch in dem Folgenden:

Auf den Differential-Abkühlungs- und Erhitzungskurven von Legierungen mit 22–30% Ga wurden bei etwa 330° Unstetigkeiten beobachtet, für die man zunächst keine Erklärung hatte. Auch in dem System Cu-Al fand STOCKDALE²⁾ an Legierungen des heterogenen ($\alpha + \delta$)-Gebietes (10–16% Al) bei 286° nicht deutbare Haltepunkte. Die Röntgenuntersuchungen WASSERMANNs zeigten eindeutig, daß die von ANDREW³⁾ vertretene Ansicht, es handele sich bei diesen Wärmetönungen um das Auftreten metastabiler Zwischen-

¹⁾ G. WASSERMANN, Metallwirtschaft **13** (1934), 133.

²⁾ D. STOCKDALE, Journ. Inst. Met. **31** (1924), 275; **28** (1922), 273.

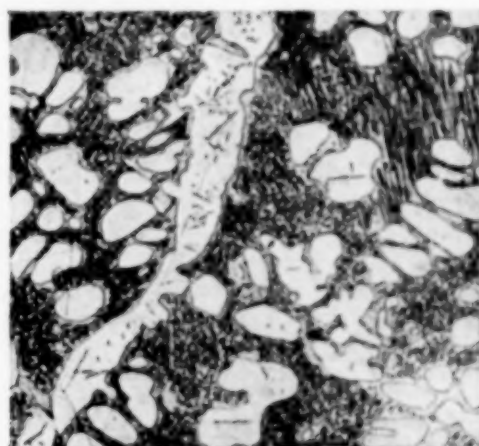
³⁾ J. H. ANDREW, Journ. Inst. Met. **13** (1915), 249.

stufen der Umwandlung $\beta \rightarrow (\alpha + \delta)$, richtig ist. Es liegt nahe, die Deutung dieser Erscheinung in gleicher Weise auf das System Cu-Ga zu übertragen und die Horizontale bei 330° , die im Gleichgewichtsdiagramm nicht eingezeichnet wurde, einer Umwandlung thermisch instabiler Phasen zuzuschreiben. Dieser Vorgang wird jedoch noch näher zu untersuchen sein.

Das nach HUME-ROTHERY¹⁾ für die Gitterstabilität erforderliche Verhältnis 3:2 von Valenzelektronen zu Atomen ist für die β -Phase des Systems Cu-Ga gewahrt. Offenbar ist also die Ähnlichkeit dieser β -Phase zu den β -Eutektoidphasen bekannter Kupferlegie-



$\times 50$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Fig. 8. 24,5% Ga im Ofen
erkaltet, unvollständige
Gleichgewichtseinstellung



$\times 50$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Fig. 9. 27,7% Ga
im Ofen erkaltet, $\delta + (\alpha + \delta)$

rungen²⁾ und besonders zu der des Systems Cu-Al eine sehr weitgehende.

Bei 620° tritt eutektoider Zerfall der bei höheren Temperaturen stabilen β -Mischkristalle in $(\alpha + \gamma)$ ein, die Gerade dieses Zerfalls abc reicht von 20,8—31,3% Gallium, die maximale Haltezeit auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven wurde bei 25,7% Ga (Punkt b) beobachtet. Die Gleichgewichtseinstellung wird bei Legierungen, die im Zustandsdiagramm links von b liegen, sehr viel langsamer erreicht als bei solchen rechts von b . In den Fig. 8 und 9 sind Gefügebilder von Legierungen mit 24,5 und 27,7% Gallium, die beide im Ofen erkaltet waren, wiedergegeben. Während sich in der Probe mit 27,7% Ga (Fig. 9) ohne längeres Tempern das thermische Gleichgewicht eingestellt hat, wie man an dem gut ausgebildeten Eutektoid

¹⁾ W. HUME-ROTHERY, Journ. Inst. Met. **35** (1926), 313; vgl. auch A. WESTGREN, Angew. Chemie **45** (1932), 37.

²⁾ Vgl. A. WESTGREN u. G. PHRAGMEN, Z. Metallkunde **18** (1926), 279.

und der dem Zustandsdiagramm entsprechenden Menge der δ -Mischkristalle erkennt, ist in der Legierung der Fig. 8 die Gleichgewichtseinstellung unvollständig. Auch in einer Legierung mit 19,8% Gallium wurde bei Abkühlung im Schmelzofen das thermische Gleichgewicht nicht erreicht (Fig. 10), nach dem Tempern bei 620° und Abkühlen innerhalb einer Woche waren die in Fig. 10 noch sichtbaren Teile des Eutektoids verschwunden und der Schliff wies nur noch homogene α -Mischkristalle auf.



× 35

(NH₄)₂S₂O₈

Fig. 10. 19,8 % Ga
im Ofen erkaltet, unvollständige
Gleichgewichtseinstellung, $\alpha + (\alpha + \delta)$

γ -Phase und δ -Phase. Entlang NO kommen γ -Mischkristalle zur Abscheidung. Die Kurve des Beginns der Erstarrung weist bei etwa 33% Gallium ein schwaches Maximum auf. Ob sich hier aus der Schmelze beim Erstarren eine intermetallische Verbindung bestimmter Formulierung bildet, konnte noch nicht entschieden werden, da angesichts der in der vorausgehenden Mitteilung dargelegten Mißerfolge, die entsprechende γ -Phase des Systems Kupfer-Indium durch Abschrecken zu fixieren, von Röntgenuntersuchungen bisher abgesehen wurde. Die γ -Phase geht entlang fO (489° 31,7% Ga, 639° 38,1% Ga) über ein heterogenes Gebiet ($\gamma + \delta$) in homogene δ -Mischkristalle über, die Sättigungskonzentration der δ -Phase für Gallium beträgt bei 250° (Punkt U) und bei Zimmertemperatur 40,0% Gallium. Die Phasengrenze $(\alpha + \delta)/\delta$ verläuft schwach geneigt; die Löslichkeitsgrenze der δ -Phase für Cu beträgt bei 489° (Punkt f) 31,7% und bei Zimmertemperatur (Punkt h) 32,8%. Die Wärmetönung des Überganges $\delta \rightarrow \gamma$ ist unvergleichlich viel schwächer als die der entsprechenden Umwandlung im System Kupfer-Indium. So konnte hier auf den Differentialkurven die Unstetigkeit im heterogenen Gebiet entlang fd nur an Legierungen mit mehr als 24,0% Ga mit Sicherheit beobachtet werden. Da jedoch die Legierungen mit niedrigeren Galliumgehalten (bis 21% Ga) γ bzw. δ eutektoid enthalten, wurde die Gerade bei 489° bis d verlängert. Bei Proben, die im Zustandsdiagramm rechts des γ -Feldes liegen, vollzieht sich die Umwandlung $\gamma \rightarrow \delta$ im heterogenen Gebiet fest/flüssig entlang OD bei 639°. Es gehen also hier

erfolge, die entsprechende γ -Phase des Systems Kupfer-Indium durch Abschrecken zu fixieren, von Röntgenuntersuchungen bisher abgesehen wurde. Die γ -Phase geht entlang fO (489° 31,7% Ga, 639° 38,1% Ga) über ein heterogenes Gebiet ($\gamma + \delta$) in homogene δ -Mischkristalle über, die Sättigungskonzentration der δ -Phase für Gallium beträgt bei 250° (Punkt U) und bei Zimmertemperatur 40,0% Gallium. Die Phasengrenze $(\alpha + \delta)/\delta$ verläuft schwach geneigt; die Löslichkeitsgrenze der δ -Phase für Cu beträgt bei 489° (Punkt f) 31,7% und bei Zimmertemperatur (Punkt h) 32,8%. Die Wärmetönung des Überganges $\delta \rightarrow \gamma$ ist unvergleichlich viel schwächer als die der entsprechenden Umwandlung im System Kupfer-Indium. So konnte hier auf den Differentialkurven die Unstetigkeit im heterogenen Gebiet entlang fd nur an Legierungen mit mehr als 24,0% Ga mit Sicherheit beobachtet werden. Da jedoch die Legierungen mit niedrigeren Galliumgehalten (bis 21% Ga) γ bzw. δ eutektoid enthalten, wurde die Gerade bei 489° bis d verlängert. Bei Proben, die im Zustandsdiagramm rechts des γ -Feldes liegen, vollzieht sich die Umwandlung $\gamma \rightarrow \delta$ im heterogenen Gebiet fest/flüssig entlang OD bei 639°. Es gehen also hier

die primär ausgeschiedenen γ -Mischkristalle in δ -Mischkristalle bei einer Temperatur über, wo noch nicht erstarrte Restschmelze vorhanden ist. Ein solcher Vorgang ist schon häufiger beobachtet worden¹⁾.

Die nach W. HUME-ROTHERY zur Stabilisierung eines Gitters vom γ -Messingtyp (Valenzelektronen: Atomzahl = 21 : 13) für die

Tabelle 3
Vergleich der δ -Phasen der Systeme Cu-Al und Cu-Ga (Cu_9Al_4 und Cu_9Ga_4)
 $\text{Cu}_{K\alpha}$ - Strahlung

| Σh^2 | $\vartheta_{\text{korr.}}$ $\text{Cu}_9\text{Al}_4^{3)}$ | $I_{\text{gem.}}^{2)}$ | $\vartheta_{\text{korr.}}$ $\text{Cu}_9\text{Ga}_4^{4)}$ | $I_{\text{gesch.}}$ | Σh^2 | $\vartheta_{\text{korr.}}$ $\text{Cu}_9\text{Al}_4^{3)}$ | $I_{\text{gem.}}^{2)}$ | $\vartheta_{\text{korr.}}$ $\text{Cu}_9\text{Ga}_4^{4)}$ | $I_{\text{gesch.}}$ |
|--------------|---|------------------------|---|---------------------|--------------|---|------------------------|---|---------------------|
| 5 | 22,8 | m. | 22,7 | m. | 62 | 88,3 | s. | 88,1 | s. |
| 6 | 25,0 | m.-st. | 24,9 | m.-st. | 66 | 91,9 | st. | 91,6 | st. |
| 9 | 30,8 | m.-st. | 30,6 | ss. | 68 | 93,7 | s. | 93,6 | s. |
| 12 | 35,7 | m.-s. | 35,4 | m.-s. | 70 | 95,5 | ss. | 95,3 | ss. |
| 14 | 38,7 | m. | 38,3 | m. | 72 | 97,3 | m. | 97,1 | m. |
| 17 | 42,8 | s. | 42,5 | s. | 74 | 99,2 | ss. | 98,8 | ss. |
| 18 | 44,1 | st.st. | 44,0 | st.st. | 76 | 101,0 | s. | 100,7 | s. |
| 19 | 45,4 | ss. | 45,2 | sss. | 78 | 102,8 | s. | 102,5 | s. |
| 20 | 46,6 | ss. | 46,4 | s. | 80 | | | 104,3 | sss. |
| 21 | 47,9 | ss. | 47,6 | ss. | 82 | | | 106,3 | m.-s. |
| 22 | 49,1 | m. | 48,9 | m. | 86 | | | 110,1 | s. |
| 24 | 51,4 | m.-st. | 51,1 | m.-st. | 88 | | | 112,0 | sss. |
| 26 | 53,7 | s.-m. | 53,4 | s.-m. | 90 | | | 113,9 | m.-st. |
| 27 | 54,8 | s. | 54,6 | s. | 94 | | | 118,0 | s. |
| 29 | 56,9 | ss. | 56,9 | ss. | 96 | | | 120,2 | sss. |
| 33 | 61,1 | ss. | 60,9 | ss. | 98 | | | 121,9 | st. |
| 34 | 62,1 | sss. | 62,0 | sss. | | | | 122,5 | s. |
| 35 | 63,1 | sss. | 63,0 | sss. | 100 | | | 124,1 | m. |
| 36 | 64,1 | st. | 64,0 | st. | 102 | | | 126,2 | st. |
| 37 | 65,1 | sss. | 65,0 | sss. | | | | 126,8 | s. |
| 38 | 66,1 | s.-m. | 65,9 | s. | 104 | | | 128,5 | s. |
| 41 | 69,0 | sss. | 68,8 | sss. | 106 | | | 131,0 | s. |
| 42 | 70,0 | ss. | 69,8 | ss. | 108 | | | 133,1 | st. |
| 44 | 71,9 | sss. | 71,7 | sss. | | | | 133,8 | s. |
| 45 | 72,8 | ss. | 72,6 | sss. | 110 | | | 135,6 | s. |
| 46 | 73,8 | s.-m. | 73,5 | s.-m. | | | | 136,2 | sss. |
| 48 | 75,6 | m. | 75,4 | m. | 114 | | | 141,1 | st. |
| 50 | 77,5 | s.-m. | 77,3 | s.-m. | | | | 142,0 | m. |
| 51 | 78,4 | sss. | 78,2 | sss. | 118 | | | 147,1 | m. |
| 52 | 79,3 | ss. | 79,1 | sss. | | | | 147,9 | ss. |
| 53 | 80,2 | sss. | 79,9 | sss. | 120 | | | 150,5 | st. |
| 54 | 81,1 | st.st. | 81,0 | st.st. | | | | 151,7 | m. |
| 56 | 82,9 | ss. | 82,8 | ss. | 122 | | | 154,3 | m. |
| 58 | 84,6 | sss. | 84,6 | sss. | 126 | | | 164,3 | st. |
| 61 | 87,5 | sss. | 87,1 | sss. | | | | 166,6 | m. |

1) Vgl. u. a. G. GRUBE u. R. BORNHAK, Z. Elektrochem. 40 (1934), 140; G. GRUBE, L. MOHR u. R. BORNHAK, Z. Elektrochem. 40 (1934), 143; FR. WEIBKE u. W. BARTELS, Z. anorg. u. allg. Chem. 218 (1934), 241; D. STOCKDALE, Journ. Inst. Met. 31 (1924), 275.

2) Nach BRADLEY u. JONES.

3) Legierung mit 18⁰/₀ Al.

4) Legierung mit 32⁰/₀ Ga.

5) Diese Zahlen für Σh^2 wurden aus den ϑ -Werten durch Rückrechnung erhalten; bei Doppelangaben gilt jeweils die erste für α_1 und die zweite für α_2 .

Formulierung Cu_9Ga_4 geforderte Zusammensetzung von 32,8% Gallium liegt innerhalb des Existenzgebietes der δ -Mischkristalle. Hier konnte völlige Übereinstimmung zu der kürzlich von BRADLEY und JONES¹⁾ für Cu_9Al_4 (δ -Phase) angegebenen Struktur nachgewiesen werden. In Tabelle 4 und Fig. 11 ist ein Vergleich der Interferenzen

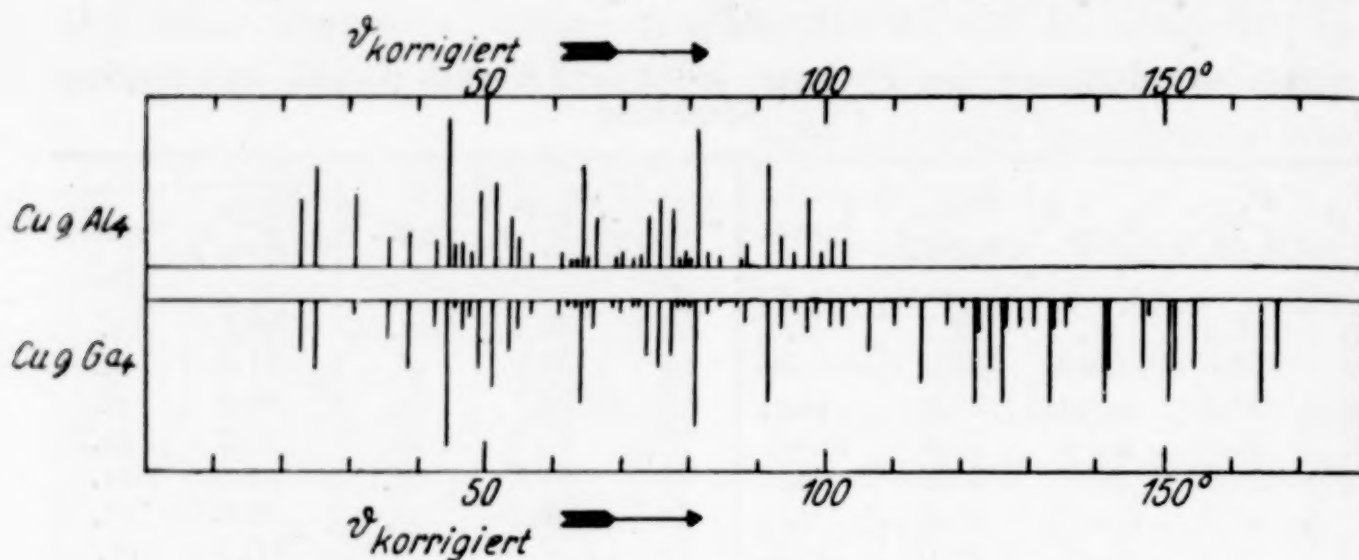


Fig. 11. Vergleich der δ -Phasen des Cu-Al und Cu-Ga

für Cu_9Al_4 (BRADLEY und JONES) und für Cu_9Ga_4 gegeben, der die Analogie klar erkennen läßt. Die Kantenlänge des Elementarkubus ergab sich aus Präzisionsmessungen nach dem Rückstrahlverfahren an dem K_α -Doublett $\Sigma h^2 = 126$ zu 8,710 Å für die genaue Zusammensetzung Cu_9Ga_4 . In Tabelle 4 und Fig. 12 sind die Gitterkonstanten

Tabelle 4
Gitterkonstanten (a) der δ -Phase im System Cu-Ga (20°)

| Ga-Gehalt d. Legierung | | | Ga-Gehalt d. Legierung | | |
|------------------------|-------|-------------------|------------------------|-------|-------------------|
| | | a | | | a |
| Gew.-% | At.-% | | Gew.-% | At.-% | |
| 27,7 | 25,9 | $8,710 \pm 0,003$ | 34,0 | 32,0 | $8,718 \pm 0,003$ |
| 32,0 | 30,0 | $8,710 \pm 0,003$ | 34,5 | 32,5 | $8,721 \pm 0,002$ |
| 33,0 | 31,0 | $8,711 \pm 0,003$ | 35,8 | 33,7 | $8,722 \pm 0,002$ |
| 33,7 | 31,7 | $8,716 \pm 0,003$ | 37,0 | 34,9 | $8,722 \pm 0,002$ |

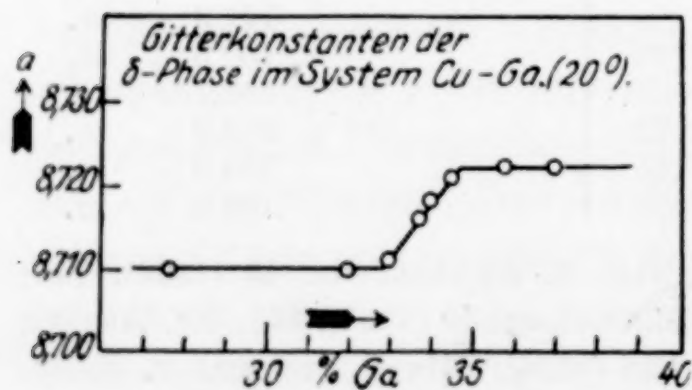


Fig. 12

verschiedener, langsam abgekühlter Legierungen der δ -Phase wiedergegeben. Die bei 32,8% Ga beginnende schwache Gitterdehnung entspricht der Sättigungsgrenze der δ -Phase für Kupfer bei Zimmertemperatur, wie sie im Zustandsschaubild angegeben

¹⁾ A. J. BRADLEY u. PH. JONES, Journ. Inst. Met. **51** (1933), 137. Die Indizierung wurde von diesen Autoren nur bis $\Sigma h^2 = 78$ durchgeführt.

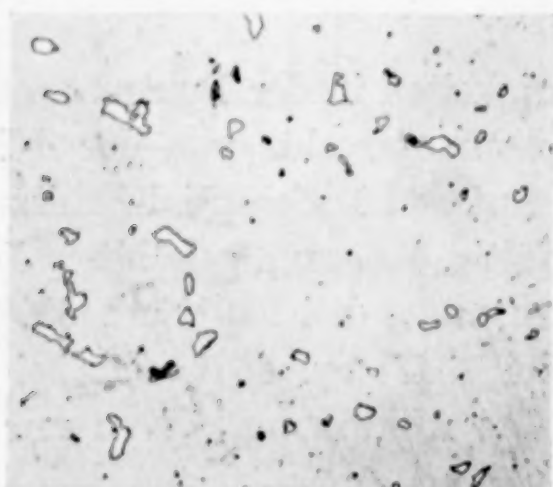
wurde. Bei Erhöhung des Galliumgehaltes der Legierungen wächst die Gitterkonstante linear mit der Konzentration an und erreicht bei 34,7% Ga den Wert 8,722 Å. Diese Zusammensetzung entspricht jedoch nicht der Sättigungskonzentration der δ -Phase für Gallium, wie sie mikroskopisch und thermisch festgelegt wurde (40,0% Ga). Da bisher keine Photometerkurven aufgenommen wurden, muß es einstweilen dahingestellt bleiben, ob die mit δ bezeichnete Phase nicht vielleicht aus zwei außerordentlich ähnlichen Phasen (δ und δ') besteht, von denen die eine (δ) von 32,8—34,7% Ga reicht und die andere (δ'), von der ersten durch ein heterogenes Gebiet ($\delta + \delta'$) getrennt, bei höheren Galliumgehalten (etwa oberhalb 37% Ga) homogen erscheint¹⁾.

ϵ' -Phase und ϵ -Phase. Schwierigkeiten in der Deutung machte zunächst der Teil des Zustandsdiagrammes rechts von der δ -Phase im Gebiet von 40—46% Gallium. Auf den Differential-Erheizungskurven von getemperten und sorgfältig langsam gekühlten Legierungen mit 40—70% Gallium wurden außer bei 249° und 639° (bis 54% Ga) kurz aufeinanderfolgend bei 464 bzw. 467° und bei 478° Unstetigkeiten beobachtet, die auf den Abkühlungskurven nur verwaschen erschienen. Diese Effekte waren am stärksten bei Legierungen mit 45—46% Gallium. Die Gerade bei 478° PQE ist einer peritektischen Reaktion ($\delta + \text{Schmelze}$) $\rightarrow \epsilon'$ zugeordnet, während die der unteren Wärmetönung entsprechende Linie $RSTF$ bis 44,8% Ga (RS) bei wenig tieferer Temperatur (464°) als von 46,0 bis 70% Ga (TF) verläuft (467°) und deshalb als von einer Umwandlung ($\epsilon' \rightarrow \epsilon$) herrührend gedeutet wurde. Die Legierungen mit 40—46% Gallium zeigten außerdem auf den nach dem SALADIN-Verfahren aufgenommenen Erheizungskurven noch schwache, aber deutlich wahrnehmbare Richtungsänderungen bei den in den beiden letzten Spalten der Tabelle 1 (S. 296—297) angegebenen Temperaturen. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde der Verlauf der Löslichkeitsgrenzen der ϵ' - und ϵ -Phase und die Ausdehnung der heterogenen Gebiete ($\delta + \epsilon'$) und ($\delta + \epsilon$) in das Zustandsdiagramm eingezeichnet. Dabei war man sich bewußt, daß dies allein vielleicht nicht völlig

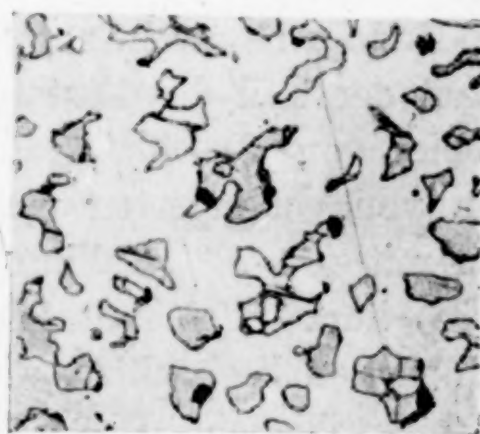
¹⁾ Nach den Untersuchungen von A. WESTGREN (Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Inst. Metals Div. 1931, 1) und von A. J. BRADLEY u. PH. JONES [Journ. Inst. Met. 51 (1933), 148] besteht die von STOCKDALE mit δ bezeichnete Phase des Systems Cu-Al aus zwei nebeneinanderliegenden, bei verschiedenen Aluminiumgehalten homogenen Phasen (δ und δ'), die durch geringe Unterschiede in der Intensität der beobachteten Interferenzen und durch Linienaufspaltung der δ' -Phase gekennzeichnet sind.

zwingend ist. Es tritt also bei Legierungen mit 40—46% Gallium der an sich seltene Fall ein, daß nach dem ersten Erstarren (478 bis 467°) bei tieferen Temperaturen ein teilweises Wiederschmelzen erfolgt¹⁾.

Unterhalb 249° treten nach dem röntgenographischen Befund von 40,0—57,1% Gallium nur Interferenzen der gesättigten δ - und φ -Mischkristalle auf, wie man an den Diagrammen der Legierungen mit 40,7 und 56,7% Gallium in Fig. 2 (S. 299) erkennt. Die mikroskopische Untersuchung ist damit im Einklang. In Fig. 13 und 14 sind die Schliffbilder der gleichen Proben wiedergegeben.



× 100 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Fig. 13. 40,7 % Ga
langsam erkaltet, ($\delta + \varphi$)



× 35 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Fig. 14. 56,7 % Ga
langsam erkaltet, ($\delta + \varphi$)

Die Legierung mit 40,7% Ga (Fig. 13) enthält als Grundmasse δ -Mischkristalle und darin eingesprengt geringe Mengen der φ -Phase, während in Fig. 14 die Hauptmasse aus φ besteht und die kleineren Partikel den δ -Mischkristallen entsprechen. Das läßt sich besonders sinnfällig bei der Beobachtung im polarisierten Licht erkennen, da die φ -Kristallite nichtkubischen Habitus besitzen und somit systematische Auslöschungen zeigen.

φ -Phase und α -Phase. Die φ -Phase entsteht entlang UVG durch die peritektische Umsetzung ($\delta + \text{Schmelze}$) $\rightarrow \varphi$, sie ist im Zustandsdiagramm bei 57,1—58,0% Gallium eingezeichnet worden. Es ist allerdings möglich, daß ihre Zusammensetzung um etwa 0,5%

¹⁾ O. BAUER u. O. VOLLENBRUCK [Mitt. Materialprüfungsamt 40 (1922), 204] fanden im System Cu—Sn an Bronzen mit 38—42% Sn einen ganz ähnlichen Vorgang, daß „bei Abkühlung ein Teil der bereits völlig erstarrten Legierung wieder flüssig wird“. Dieses Ergebnis ist von anderen Autoren bestätigt worden, es wird dagegen von A. WESTGREN u. G. PHRAGMEN für unwahrscheinlich gehalten. Vgl. darüber Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 81.

galliumreicher ist, die außerordentlich langsame Gleichgewichtseinstellung beim Abkühlen von Proben dieser und höherer Galliumgehalte erschwert hier die Untersuchung. Indessen ist zweierlei mit Sicherheit festzustellen: 1. Die Zusammensetzung der φ -Phase entspricht nach ihrer Lage im Zustandsschaubild keiner einfachen Formulierung. Vielleicht handelt es sich hier um eine intermetallische Verbindung, die nur bei Überschuß von Kupfer oder von Gallium beständig ist¹⁾. 2. Das Homogenitätsgebiet der φ -Mischkristalle kann nur einige Zehntel-Prozente breit sein, denn die Lage der Interferenzen dieser Phase auf den Debyeogrammen ist bei Legierungen, die $(\delta + \varphi)$ enthalten, fast die gleiche wie bei solchen, die aus einem Gemenge von $(\varphi + \alpha)$ bestehen. Das Röntgendiagramm der φ -Phase ist sehr linienreich, eine Indizierung ist noch nicht gelungen.

φ -Mischkristalle bilden mit Gallium bei etwa 99,5% Gallium und 29° ein Eutektikum (Punkt *H*), dessen Struktur in Fig. 15 am Schliffbild einer Legierung mit 59,0% Gallium neben der φ -Phase zu erkennen ist. Die Löslichkeit von Kupfer in Gallium (α -Phase) muß bei Temperaturen unterhalb 29° nach den vorliegenden Versuchen als gering angesehen werden, denn die Lage der von Gallium herrührenden Interferenzen²⁾ auf den Debyefilmen wird durch Zusatz von Kupfer nur in Grenzen verändert, die etwa der Meßgenauigkeit bei diesem Verfahren entsprechen. Der Schmelzpunkt des Galliums wurde in guter Übereinstimmung zu der Angabe von ROTH, MEYER und ZEUNER³⁾ zu 29,7° ermittelt.



× 200 (NH₄)₂S₂O₈
Fig. 15. 59,0 % Ga
langsam erkaltet,
 $\varphi + \text{Eutektikum } (\varphi + \alpha)$

Eigenschaften der Kupfer-Galliumlegierungen

In ihren Eigenschaften sind die Kupfer-Galliumlegierungen den Indium-, Zinn- und Aluminiumbronzen wie auch den Messingarten

¹⁾ So wurde für CuAl₂ und für CuSn nachgewiesen, daß deren Phasen nur außerhalb einer den Formeln entsprechenden Konzentration homogen sind. Vgl. D. STOCKDALE, Journ. Inst. Met. **52** (1933), 111; A. WESTGREN u. G. PHRAGEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 80.

²⁾ Über die Kristallstruktur des Galliums vgl. F. LAVES, Z. Kristallographie **84** (1933), 256.

³⁾ W. A. ROTH, I. MEYER u. H. ZEUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 309.

sehr ähnlich. Legierungen der α -Phase zeigen bei 2–10% Gallium Bronzefarbe, bei höheren Gehalten an Gallium (bis 20%) treten messingfarbene Töne auf, die im heterogenen Gebiet ($\alpha + \delta$) allmählich nach hellgelb abklingen. Die Härte des Kupfers wird durch Zusatz von Gallium innerhalb des α -Mischkristallgebietes nur unwesentlich erhöht¹⁾. Der δ -Mischkristall zeichnet sich durch große Härte und Sprödigkeit aus, die eine spanabhebende Bearbeitung fast unmöglich machen. Diese Härte bedingt es auch, daß Legierungen aus dem ($\alpha + \delta$)-Gebiet eine recht beträchtliche Festigkeit aufweisen. Das Aussehen der Proben ist im Homogenitätsbereich der δ -Mischkristalle silberglänzend mit gelblichem Ton bei Sättigung an Kupfer (32% Ga) und bläulichem bei Sättigung an Gallium (40% Ga). Die heterogenen ($\delta + \varphi$)-haltigen Legierungen sind matt silberfarben und von geringer Härte und Sprödigkeit. Von 58% an nähern sich die Eigenschaften entsprechend der zunehmenden Menge an Eutektikum ($\varphi + \varkappa$) denen des Galliummetalls.

Zusammenstellung der im System Kupfer–Gallium auftretenden Phasen

α -Phase. Feste Lösung von Gallium in Kupfer; Sättigungsgrenze bei 907° 15,7%, bei 620° 20,8% und bei 20° 21,5%. Cu-Gitter durch Galliumzusatz mäßig aufgeweitet.

β -Phase. Homogen oberhalb 620° bei etwa 26% Ga, bei dieser Temperatur eutektoider Zerfall in ($\alpha + \gamma$). Durch Abschrecken bei Zimmertemperatur fixierbar. Kubisch, weitgehende Ähnlichkeit zu den β -Messingtypen, insonderheit zu Cu_3Al . Valenzelektronenzahl: Atomzahl = 3 : 2. Formel Cu_3Ga .

γ -Phase. Nur bei hohen Temperaturen (oberhalb 489 bzw. 639°) beständig. Homogenitätsbereich von 31,3–38,1% Ga. Röntgenographisch nicht untersucht.

δ -Phase. Bei Raumtemperatur von 32,8–40,0% Ga homogen, bei höherer Temperatur Existenzbereich um etwa 1% nach der Cu-Seite verschoben. Struktur völlig identisch mit der δ -Phase des Cu–Al (Cu_9Al_4), kubisch, Valenzelektronenzahl: Atomzahl = 21 : 13. Formel Cu_9Ga_4 , $a = 8,710 \text{ \AA}$.

ε' - und ε -Phase. Die ε' -Phase besitzt nur ein sehr kleines Existenzgebiet bei 465–478° und etwa 45% Ga, bei 464 bzw. 467° Umwandlung in ε . Bei der ε -Phase teilweises Wiederschmelzen nach

¹⁾ Vgl. W. KROLL, Metallwirtschaft 11 (1932), 435.

der ersten Erstarrung bei weiterer Abkühlung. ε' und ε treten nicht bei Zimmertemperatur auf.

φ -Phase. Sehr enges Homogenitätsgebiet bei etwa 57,5% Ga und 20°. Röntgenogramm sehr linienreich.

α -Phase. Gallium mit wenig gelöstem Kupfer. Linien des Ga im Debyeogramm durch Cu-Zusatz nur sehr wenig verschoben.

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. W. BILTZ für sein Interesse an dieser Arbeit und für ihre Förderung durch Bereitstellung der Institutsmittel meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1934.

Zur Hydrothermalsynthese einiger Carbonate

Nach Versuchen von ALFRED LEMKE¹⁾

Mitgeteilt von WILHELM BILTZ

Mit 4 Figuren im Text

Zur Erzeugung kristallisierter Carbonate bediente sich L. BOURGEOIS²⁾ der Einwirkung von Kohlendioxyd, das sich beim Erhitzen unter Druck aus Harnstoff³⁾ entwickelt. Der Erfolg war befriedigend bei den Carbonaten von Cd, Ca, Sr und Ba, nicht befriedigend u. a. bei Mn, Fe und Co. Wir haben das Verfahren durch folgende Maßregeln etwas ausgestaltet: 1. Die Lösung des als Ausgangsstoff dienenden Chlorides wurde stark angesäuert und mit der doppelt äquivalenten Menge festen Harnstoffs, die sich in einem besonderen Glasbehälter befand, in einem Druckrohr erhitzt. Durch das Ansäuern wurde erreicht, daß eine Ausscheidung von Carbonat erst eintreten konnte, nachdem die vorhandene Säure durch das aus dem Harnstoff entwickelte Ammoniak neutralisiert war, d. h. bei hohem Kohlendioxyddruck und hoher Temperatur, also unter günstigen Bedingungen für die Ausbildung größerer Kristalle. 2. Bei der Synthese von Mangan- und Kobaltspat wurde der Lösung etwas Hydroxylaminchlorid beigegeben, wodurch der Ausscheidung höherer Oxyde entgegengewirkt wurde. Beim Eisenspat war ein größerer Zusatz der Art nicht zweckmäßig. Es wurde vielmehr 3. die Trennung des Eisenspates von gleichzeitig entstandenem Oxyduloxyd durch magnetische Scheidung vorgenommen. 4. Eine sehr günstige Möglichkeit der Aufbereitung von Mangan- und Kobaltspatpräparaten bot sich durch die sehr bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit dieser

¹⁾ Näheres vgl. Diplomarbeit A. LEMKE, Hannover 1928.

²⁾ L. BOURGEOIS, Compt. rend. **103** (1886), 1088; ein älteres Verfahren von H. DE SÉNARMONT, Ann. chim. phys. (3) **32** (1851), 129, führte neuerdings bei Wiederholungen zu MnCO_3 - und CoCO_3 -Präparaten, die 4–30% Calciumcarbonat enthielten [J. KRUSTINSONS, Z. Elektrochem. **39** (1933), 936].

³⁾ F. WEINSCHENK, Z. Kristallogr. **17** (1890), 503 erhielt mit Hilfe von Harnstoff aus Mangansulfat ein feinkristallines Präparat, das als Manganspat beschrieben wurde.

Spate gegenüber Säuren. Die Kristalle von künstlichem Manganspat wurden durch schwaches Erwärmen mit starker Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber wurden Verunreinigungen entfernt, so daß die Kristalle nachdem glasklar und durchsichtig erschienen. Wenn das Präparat fein zerrieben war, löste es sich in warmer Salzsäure glatt. Eine ähnliche Passivität zeigte sich auch beim Kobaltspat, der in ausgezeichnet ausgebildeten, dunkelroten Rhomboedern erhalten wurde. Es muß angemerkt werden, daß bereits SÉNARMONT¹⁾ eine solche Resistenz gegenüber kalter Salpeter- und Salzsäure bei den von ihm hergestellten Kristallen des Kobaltcarbonates und Nickelcarbonates beobachtete, aber nicht beim synthetischen Manganspat erwähnt. Die Kristalle unseres Eisenspates lösten sich in heißer, starker Salzsäure ohne weiteres. 5. Manchmal ließen sich Fremdbestandteile von den Kristallen leicht durch Schlämmen abtrennen, insbesondere ließ sich kristallisiertes Bleicarbonat (Cerussit) von basischem Bleicarbonat, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, Hydrocerussit, scheiden.

Die Arbeitsvorschrift war folgende: $\frac{1}{100}$ Mol des Metallchlorides wurde in 30 cm^3 Wasser gelöst und die Lösung mit $0,3\text{ cm}^3$ konzentrierter Salzsäure angesäuert. Im Falle des Mangans und Kobalts wurden $0,5\text{ g}$ Hydroxylaminchlorid hinzugefügt; im Falle des Eisens wurde die Ferrochloridlösung mit $0,1\text{ g}$ Hydroxylaminchlorid reduziert und filtriert. Die vorbereitete Lösung kam in ein Bombenrohr von 3 mm Wandstärke, 25 mm lichter Weite und etwa 500 mm Länge. Als Glassorte bewährte sich das Glas S. J. Neutral Nr. 17 der Firma Bock in Ilmenau. In das Bombenrohr kam ein Glasbecher mit einem langen Stiel, der derart auf dem Boden der Bombe aufstand, daß der Becher selbst sich oberhalb der Flüssigkeit befand. Der Becher enthielt $\frac{2}{100}$ Mol = $1,2\text{ g}$ Harnstoff. Die Bombe wurde zugeschmolzen und 18—24 Stunden auf 200° gehalten. Die Röhren konnten mehrere Male benutzt werden, da das Glas durch den überhitzten Wasserdampf nicht nennenswert litt. Die Ausbeuten waren nahezu quantitativ bei CdCO_3 , SrCO_3 und BaCO_3 ; bei den Carbonaten von Mn, Fe und Co entstanden soviel Nebenprodukte, daß die Ausbeute schätzungsweise höchstens 15% betrug. Um einige Gramm des synthetischen Mineralen zu erhalten, waren 20—25 Chargen von je 30 cm^3 zu erhitzen; doch kann man auch bei etwa vierfach so großem Einsatze mit entsprechend weiten Röhren schneller zum Ziele kommen.

¹⁾ H. DE SÉNARMONT, Ann. chim. phys. (3) 32 (1851), 153.

Für die Darstellung von Cerussit und Hydrocerussit wurde nach BOURGEOIS¹⁾ eine Lösung von 0,1 Mol Bleiacetat und 0,05 Mol Bleioxyd in 300 cm³ heißen, mit Essigsäure angesäuerten Wassers



Fig. 1. Cerussit, rhombisch
Hydrocerussit, hexagonal
Vergr. 56 fach



Fig. 2. Witherit, rhombisch
Vergr. 65 fach



Fig. 3
Manganspat, trigonal
Vergr. 46 fach

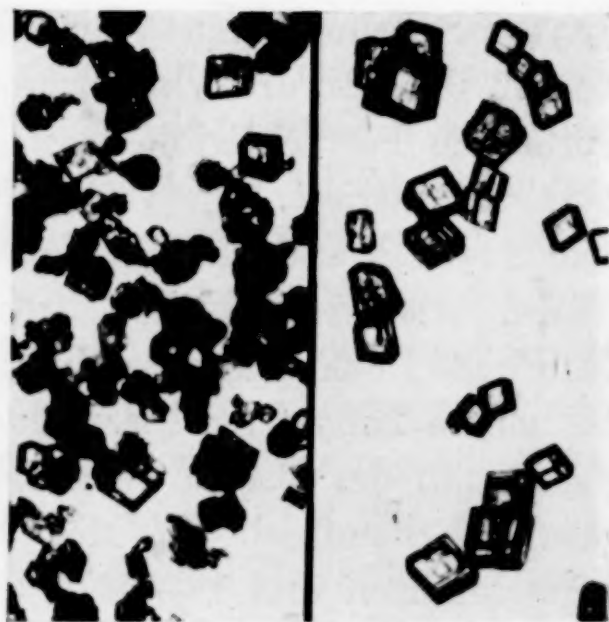


Fig. 4a Fig. 4b
Fig. 4a. Eisenspat mit Eisenoxyduloxyd
Fig. 4b. Eisenspat, trigonal, mit HNO₃
gereinigt. Vergr. 78 fach

bereitet; diese wurde nach dem Erkalten mit 0,1 Mol Harnstoff versetzt, filtriert und anteilweise in Bombenrohren 12 Stunden auf 180° erhitzt. Es entstand ein Gemisch beider Mineralien, das sich durch Schlämmen gut scheiden ließ. Diese Präparate sind in der

¹⁾ L. BOURGEOIS, Bull. Soc. min. 11 (1888), 221.

folgenden Tabelle mit (I) bezeichnet. Verwendete man eine Lösung, die stärker verdünnt war, als oben angegeben, so überwog die Bildung von Hydrocerussit. Mit (II) sind Präparate bezeichnet, die nach M. PLEISSNER¹⁾ hergestellt wurden; d. h. es wurde PbCO_3 aus einer Bleiacetatlösung mit Ammoniumbicarbonat gefällt; das Präparat war sehr fein kristallin. Basisches Bleicarbonat ohne erkennbare Kristallausbildung entstand nach PLEISSNER durch mehrtägiges Schütteln von gefällttem Bleisulfat mit 0,1 n-Sodalösung.

Wie die Mikrobilder von 4 Beispielen zeigen, sind die erhaltenen Kristalle einheitlich bzw. gut entwickelt. Um recht scharfe Bilder zu erhalten, wählte man für die Mikroaufnahmen nicht die größeren Kristalle, sondern feinere Anteile der Kristallisationen (vgl. Fig. 1—4 S. 314).

Über die chemische Zusammensetzung und über die pyknometrisch unter Petroleum bestimmten Dichten unterrichtet die folgende Tabelle.

Tabelle

| Stoff | % gef. | % ber. | d_{25}^{25} | Vergleichswerte nach den raum- chem. Tabellen ³⁾ |
|---|----------------------------------|----------------|--------------------|---|
| CdCO_3 | 74,45 CdO 25,32 CO_2 | 74,48 25,52 | 4,975 | d_R 5,02 |
| SrCO_3 Strontianit | 70,03 SrO 29,57 CO_2 | 70,19 29,81 | 3,736 ₅ | d_R 3,70 |
| BaCO_3 Witherit | 77,68 BaO 22,17 CO_2 | 77,71 22,29 | 4,274 | d_R 4,33; $d_{\text{pyk.}}$ 4,284 |
| MnCO_3 Manganspat | 61,62 MnO 38,09 CO_2 | 61,72 38,28 | 3,656 | d_R 3,84; 3,73; $d_{\text{pyk.}}$ 3,686 |
| FeCO_3 Eisenspat (I) | 62,11 FeO 37,79 CO_2 | 62,02 37,98 | 3,832 | d_R 3,85 |
| FeCO_3 Eisenspat (II) | 62,22 FeO 37,85 CO_2 | 62,02 37,98 | 3,856 | |
| CoCO_3 Kobaltspat | 62,76 CoO 36,68 CO_2 | 63,02 36,98 | 4,124 | d_R 4,21 |
| PbCO_3 Cerussit (I) | 83,30 PbO | 83,53 | 6,524 | d_R 6,56; 6,66 |
| PbCO_3 Cerussit (II) ²⁾ | 83,38 PbO | 83,53 | 6,395 | |
| | 16,42 CO_2 | 16,47 | | |
| $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ Hydrocerussit (I) | 86,21 PbO | 86,32 | 6,694 | |
| $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ Hydrocerussit (II) ²⁾ | 86,27 PbO | 86,32 | 6,762 | |
| | 11,53 CO_2 | 11,35 | | |

Die Ergebnisse der pyknometrischen Messungen müssen zu den zuverlässigsten gerechnet werden, die wir zur Zeit von diesen Stoffen

¹⁾ M. PLEISSNER, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt **26** (1907), 403.

²⁾ Äußerst feinkristallin bzw. amorph; hergestellt nach PLEISSNER.

³⁾ Vgl. das auf der folgenden Seite zitierte Buch von W. BILTZ.

besitzen. Wir haben sie daher zusammen mit den röntgenographischen Messungen in den Raumchemischen Tabellen des Buches von W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig bei L. Voss 1934, verwertet¹⁾. Nicht berücksichtigt sind daselbst die basischen Salze. Wir können für den Hydrocerussit nachtragen, daß sich sein gefundenes Molekularvolumen, $MV_0 = 115$, mit der raumchemischen Rechnung deckt, wenn die in der Raumchemie abgeleiteten Inkremente (für Pb^{2+} 12,5, für CO_3^{2-} 28 und für OH^{1-} das Sauerstoffinkrement 11) eingesetzt werden.

¹⁾ Zu korrigieren ist daselbst der für $PbCO_3$ angegebene Pyknometerwert 6,395, der sich auf den nach PLEISSNER hergestellten feinkristallinen Niederschlag, aber nicht auf die nach BOURGEOIS erhaltenen, gut ausgebildeten Kristalle mit dem Dichtewert 6,524 bezieht; dieser letztere ordnet sich den Röntgenwerten befriedigend zu.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1934.

Substitution und Abbau des Alkalis im blauen Ultramarin

VON KURT LESCHEWSKI, HEINZ MÖLLER UND ERNST PODSCHUS

Mit 3 Figuren im Text

Vor einiger Zeit haben wir über ein farbloses, amorphes Abbauprodukt des blauen Ultramarins berichtet¹⁾, das wir durch Abbau des Alkalis mit Äthylenchlorhydrin erhalten hatten; diesen weißen Körper haben wir durch Schmelzen mit Natriumnitrat wieder mit Alkali ausgefüllt, wobei er grüngelbe Farbe annahm, und ihn durch längeres Erhitzen auf 700° schließlich in ein kristallisiertes, blaues Ultramarin zurückverwandelt²⁾. Durch diesen geschlossenen Alkaliabbau und -aufbau ist die typische Beweglichkeit des Alkalis im Ultramarinblau, die F. M. JAEGER³⁾ in seinen umfassenden Arbeiten gezeigt hat, erneut bewiesen worden. Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen haben wir uns auch mit dem Austausch des Natriums befaßt und ihn durch Schmelzen von Ultramarinblau mit bestimmten Nitraten vorgenommen⁴⁾. Der Schwefel des blauen Ultramarins wird, wie wir früher gezeigt haben⁵⁾, von geschmolzenen Alkalinitraten unterhalb 550° so gut wie gar nicht angegriffen. Der Austausch von Natriumionen des Ultramarins gegen andere Kationen, der hier bei relativ niedrigen Temperaturen stattfindet, geht wegen der großen Stabilität des Gitters ohne sonstige Veränderung des Moleküls vor sich.

Schmilzt man blaues Natrium-Ultramarin mit den Nitraten der anderen Alkalimetalle, bei Temperaturen oberhalb des Nitratschmelzpunktes, jedoch höchstens bei 500°⁶⁾, so erhält man keine wesentliche Änderung der blauen Farbe; nur das gebildete Lithium-Natrium-

¹⁾ KURT LESCHEWSKI u. HEINZ MÖLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 369.

²⁾ KURT LESCHEWSKI u. HEINZ MÖLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 425.

³⁾ F. M. JAEGER, Transact. Faraday Soc. **25** (1929), 320.

⁴⁾ Bisher wurden solche Austauschreaktionen vorzugsweise mit wäßrigen Lösungen im Einschlußrohr vorgenommen (F. M. JAEGER, l. c.).

⁵⁾ KURT LESCHEWSKI u. HEINZ MÖLLER, Ber. **65** (1932), 250.

⁶⁾ 1 g Ultramarinblau mit 2 g Natriumnitrat oder der Nitratmenge, die 2 g Natriumnitrat äquivalent ist.

Ultramarin ist violett gefärbt. Die ausgetauschte Alkalimenge bzw. die Menge des dafür eintretenden Metalls, ist für dieses charakteristisch und von seinem Ionenvolumen abhängig. Es gelingt niemals, alles Natrium durch ein anderes Metall zu ersetzen; diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen von F. M. JAEGER¹⁾. Am weitesten geht die Substitution des Natriums im Ultramarinblau durch Lithium, Ammonium und Silber wegen der kleinen Radien dieser Ionen; aber auch bei diesen bleibt ein Rest von mindestens 2% Natrium in den gebildeten Körpern zurück. Beim Vergleich der ausgetauschten Alkalimengen, ausgedrückt in Molzahlen, erkennt man ihre Abhängigkeit vom Ionenradius, und zwar ist die Zahl der ausgetauschten Mole annähernd umgekehrt proportional der dritten Potenz der Ionenradien, also dem Ionenvolumen. In der ersten Reihe der folgenden Zusammenstellung sind die Wirkungsradien der Alkaliionen im Kristallgitter nach V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ zusammengestellt; in der zweiten Reihe folgen ihre dritten Potenzen und in der dritten Reihe die Zahl der Mole des betreffenden Alkalimetalls, die in 100 g Ultramarin enthalten sind. Die Zahlen in Spalte 2a und 3a geben die Verhältnisse von Lithium: Natrium, von Natrium: Kalium usw. an.

| | 1 | 2 | 2a | 3 | 3a |
|------------------|--------|-------|--------------|--------------------|--------------|
| Li ³⁾ | 0,78 Å | 0,475 | | 0,560 | |
| Na | 0,98 „ | 0,941 | 0,505 | 0,32 ⁴⁾ | 0,572 |
| K | 1,33 „ | 2,352 | 0,40 | 0,166 | 0,518 |
| Rb | 1,49 „ | 3,308 | 0,712 | 0,091 | 0,548 |
| Cs | 1,65 „ | 4,492 | 0,736 | 0,0685 | 0,753 |

Man sieht, daß nur die Werte für das Verhältnis Kalium: Rubidium (0,712 und 0,548) wesentlich voneinander abweichen. Eine Erklärung hierfür kann jetzt noch nicht gegeben werden; es ist zu vermuten, daß beim Rubidium- und Caesium-Ultramarin besondere Verhältnisse in den Gitterabmessungen vorliegen, die erst durch röntgenographische Untersuchungen ermittelt werden müssen. Die

¹⁾ F. M. JAEGER, l. c.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente (Oslo 1926).

³⁾ Bei den Lithiumwerten muß aus analytischen Gründen die Fehlergrenze etwas weiter gezogen werden als bei Kalium-, Rubidium- und Caesiumbestimmungen. Auch bezüglich seiner Dichte und seines Kristallgitters nimmt das Lithiumultramarin eine Sonderstellung unter den Alkaliultramarinen ein.

⁴⁾ Dieser Na-Wert (0,32) gehört zu einem rücksubstituierten Natrium-Kalium-Ultramarin.

folgende Tabelle enthält die Zusammensetzungen der zur kurz vorher gegebenen Aufstellung benutzten Körper:

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | S | Mo % | Mole | Na | Farbe ¹⁾ |
|---------------------------------|------------------|--------------------------------|------|---------|------|-------|---------------------|
| Ausgangs-Na-Ultr. ²⁾ | 36,9 | 29,9 | 7,8 | — | — | 15,2 | 13,5 ra |
| „ Li-Ultr. | 40,75 | 36,3 | 7,86 | 3,92 Li | 0,5 | 4,48 | 13 ic |
| „ K-Ultr. | 35,9 | 28,9 | 7,36 | 6,5 K | 0,16 | 12,5 | 14 ra |
| „ Rb-Ultr. | 35,8 | 30,7 | 7,48 | 7,76 Rb | 0,09 | 12,75 | 13,5 ra |
| „ Cs-Ultr. | 34,5 | 29,4 | 7,25 | 9,1 Cs | 0,06 | 13,1 | 13,5 ra |

Der Austausch ist von der Temperatur der Schmelze weitgehend unabhängig. Die Schmelztemperatur darf 550° nicht übersteigen, da sonst die Nitrate, besonders Lithiumnitrat, zu stark oxydierend wirken. Die Zusammensetzungen der beim Schmelzen von Ultramarinblau mit Kaliumnitrat bei steigenden Temperaturen erhaltenen Körper bestätigen diese Temperaturunabhängigkeit.

Ultramarinblau und Kaliumnitrat in der Schmelze

| Schmelztemp. °C | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | S % | Na % | K % |
|-----------------|--------------------|----------------------------------|------|-------|------|
| 350 | 36,6 | 29,3 | 7,43 | 12,68 | 6,09 |
| 400 | 36,45 | 30,95 | 7,45 | 12,43 | 6,43 |
| 450 | 36,26 | 29,15 | 7,38 | 11,94 | 6,62 |
| 500 | 35,8 | 28,95 | 7,38 | 12,5 | 6,47 |

Schmelzpunkt von KNO₃ 337°.

Bei wiederholtem 5stündigem Schmelzen von Ultramarinblau mit Kaliumnitrat erhält man Körper mit wachsendem Kaliumgehalt:

| | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | S % | Na % | K % |
|-----------------------|--------------------|----------------------------------|------|-------|------|
| 500° 1mal geschmolzen | 35,8 | 28,95 | 7,38 | 12,5 | 6,47 |
| 500° 2mal „ | 34,42 | 29,2 | 7,16 | 11,35 | 8,79 |
| 500° 3mal „ | 34,18 | 28,57 | 6,56 | 9,97 | 10,5 |
| 400° 5mal „ | 32,4 | 28,8 | 6,77 | 9,17 | 11,3 |

Wie man aus dieser Aufstellung und dem nebenstehenden Kurvenbilde sieht, ist der Austausch beim fünften Schmelzgang so gut wie abgeschlossen; der Kaliumgehalt nähert sich asymptotisch einem Grenzwert.

1) Farbmessung erfolgte (nach dem OSTWALD-schen Farbkreis) unter Benutzung der Farbmeßdreiecke nach Prof. A. O. KRÜGER, Dresden.

2) Es ist dasselbe blaue Ausgangsultramin, das wir bisher ausschließlich benutzt haben.

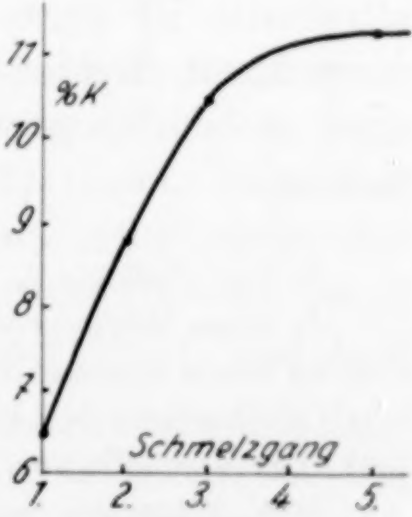


Fig. 1

Auch bei der Schmelze mit Lithiumnitrat zeigt es sich, daß der Austausch von Natrium gegen Lithium von der Schmelztemperatur praktisch unabhängig ist. Jedoch tritt bei Temperaturen oberhalb 350° wachsender Schwefelverlust ein, der die Bindungsmöglichkeit für Alkali vermindert:

| Schmelz- temp. °C | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | S % | Na % | Li ¹⁾ % |
|----------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------|---------|-----------------------|
| 260 | 41,6 | 35,9 | 8,35 | 3,72 | 3,46 |
| 350 | 40,75 | 36,3 | 7,86 | 4,48 | 3,92 |

Silber-Natrium-Ultramarin

Durch Schmelzen von Ultramarinblau mit Silbernitrat bei 235° (Schmelzpunkt von Silbernitrat 208°) wurde ein gelbbraunes Ultramarin von folgender Zusammensetzung erhalten:

| | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|------------------|--------|--------------------------------|-------|---|-------|----|------|----|--------------|
| I | 24,7% | SiO ₂ | 21,05% | Al ₂ O ₃ | 4,47% | S | 40,7% | Ag | 3,9% | Na | 21 g (Farbe) |
| II ²⁾ | 23,4% | „ | 19,65% | „ | 6,7% | „ | 41,3% | „ | 2,6% | „ | „ |

Das spezifische Gewicht des Silber-Natrium-Ultramarins ist 3,78; das gewöhnliche Ultramarinblau hat ein spezifisches Gewicht von 2,36.

Setzt man das Silber-Natrium-Ultramarin mit Jodnatrium oder Jodkalium in der Schmelze bei 700° um³⁾, so erhält man nach 2 Stunden silberfreie, blaue Körper, die das Ultramaringitter besitzen, von folgender Zusammensetzung:

Blaue Ultramarine, aus Ag-Na-Ultramarin durch Schmelzen mit Alkalijodiden erhalten

| | | | | | | | | | |
|---------|-------|------------------|-------|--------------------------------|-------|---|--------|----|----------|
| Mit NaJ | 35,5% | SiO ₂ | 30,4% | Al ₂ O ₃ | 6,55% | S | 11,85% | Na | |
| Mit KJ | 32,4% | „ | 28,0% | „ | 7,07% | „ | 6,35% | „ | 15,57% K |

Ein unmittelbarer Vergleich des resultierenden Kaliumgehaltes mit dem ursprünglichen Silbergehalt des Silber-Natrium-Ultramarins ist ohne Berücksichtigung der Dichten nicht möglich. Dieses Kaliumultramarin ist wegen seines hohen Kaliumgehaltes von Bedeutung; denn durch direkten Austausch von Natrium gegen Kalium kommt man, wie vorhin gezeigt wurde, nur bis zu einem Gehalt von 11,3% Kalium.

¹⁾ Vgl. Fußnote 2, S. 318.

²⁾ Diese Werte gehören zu einem Silber-Natrium-Ultramin, das von F. M. JAEGER durch Erhitzen von Ultramarinblau mit Silbernitratlösung im Einschlußrohr (50 Stunden) bei 130° hergestellt war [Transact. Faraday Soc. **25** (1929), 330]. Der Vergleich von I mit II zeigt gute Übereinstimmung des Silbergehaltes.

³⁾ K. HEUMANN u. F. M. JAEGER haben ähnliche Umsetzungen vorgenommen.

Alkaliaustausch in wäßriger Lösung

Ammoniumultramarin. Beim Behandeln von Ultramarinblau mit siedender 10%iger Ammonchloridlösung, die durch Zusatz von Ammoniakwasser dauernd alkalisch gehalten wird, erhält man bei mehrmaligem Erneuern der Lösung hellblaue Ultramarinkörper, in denen ein großer Teil des Natriums gegen NH_4^- ersetzt ist; niemals aber läßt sich alles Natrium durch NH_4^- ersetzen. Im allgemeinen genügt es, wenn man die ammoniakalische Salmiaklösung dreimal erneuert; durch weiteres Auswechseln der Lösung ist keine wesentliche Erhöhung des NH_4^- -Gehaltes zu erzielen, zumal beim Auswaschen mit warmem Wasser stets ein Verlust an NH_4^- durch Hydrolyse eintritt.

Darstellung von NH_4 -Ultramarin mittels ammoniakalischer Ammonchloridlösung

| Lösung | | | | | | | |
|--------|---------------|-----------------------|--------------------------------|---------|----------|---------------------|---------------------|
| 1. | 3mal erneuert | | | | | | 6,13% NH_4 |
| 2. | 6mal | | | | | | 6,47% „ |
| 3. | 8mal | 39,2% SiO_2 | 34,0% Al_2O_3 | 6,5% S | 3,85% Na | 6,55% NH_4 | |
| 4. | 9mal | 37,68% SiO_2 | 33,82% Al_2O_3 | 6,77% S | 2,77% Na | 6,5% „ | |

Bei Körper 3 ist ein Verlust an Gesamtalkali von $15,2 - 12,2^1) = 3,0\%$ Natrium eingetreten. Bei mehrstündigem Behandeln des Ammoniumultramarins mit siedendem Wasser wird nach und nach alles NH_4^- abgespalten, so daß der Natriumverlust hierdurch erklärt wird. Die Ammoniumultramarine sind wegen ihres geringen Gesamtalkaligehaltes hellblau gefärbt (Farbe von 3: 14 na). Erhitzt man Ammoniumultramarin auf 500° , so wird alles NH_4 als Ammoniak und Wasserdampf abgespalten. Der Verlauf

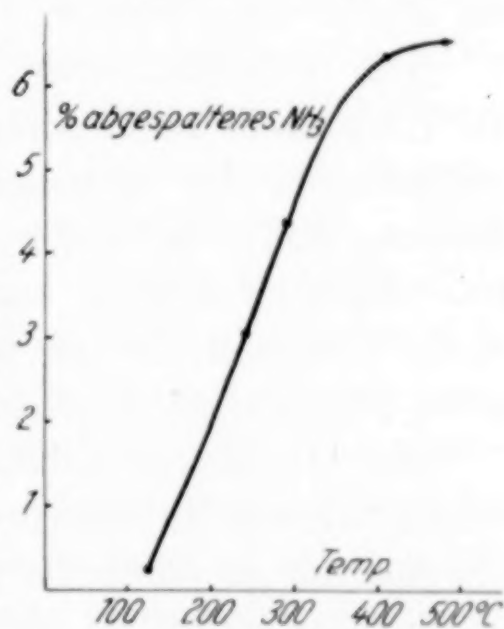


Fig. 2

dieser Abspaltung bei steigender Temperatur wird durch das Kurvenbild wiedergegeben. Die ammoniakfreien Rückstände sind je nach dem Natriumgehalt des ursprünglichen NH_4 -Ultramarins mehr oder weniger bläulich gefärbt. Näher untersucht wurde ein Produkt, das fast farblos war und kaum noch Natrium enthielt. Dieses besaß keinen monosulfidischen Schwefel [Reduktionsgrad²⁾ = 0] und kein

¹⁾ Errechnet aus 3,85% Na zuzüglich 8,35% Na (entsprechend 6,55% NH_4).

²⁾ Als Reduktionsgrad bezeichnen wir den Gehalt an monosulfidischem Schwefel, der beim Zersetzen des Ultramarins mit verdünnter Säure als Schwefelwasserstoff entweicht und in 0,1 n-Jodlösung bestimmt wird.

kristallines Gefüge mehr (Röntgendiagramm). Das Ammoniumultramarin selbst besitzt einen normalen Reduktionsgrad (0,88), sowie das Ultramarinegitter. Aus den amorphen Abbauprodukten, die man beim trockenen Erhitzen von NH_4 -Ultramarin erhält, läßt sich mit schmelzendem Natriumnitrat ein grüner, bläulichgrüner Körper darstellen, der nach dem Auswaschen des Salpeterückstandes bei mehrstündigem Erhitzen im bedeckten Rohr bei 700° wieder ein blaues, kristallisiertes Ultramarin ergibt. Nimmt man statt Natriumnitrat zur Schmelze Kaliumnitrat, so erhält man unter gleichen Bedingungen zunächst auch ein grünes Zwischenprodukt; dieses wird jedoch bei langem Erhitzen auf 700° nicht blau gefärbt.

Wird Ammoniumultramarin bei $300\text{--}400^\circ$ im strömenden Wasserstoff erhitzt, so wird zuerst fast alles NH_4 - abgegeben und darauf Wasserstoff aufgenommen; hierbei geht die blaue Farbe in Grau über, und das Kristallgefüge verschwindet allmählich. Bestrahlt man Ammoniumultramarin mit ultraviolettem Licht¹⁾, so tritt in den ersten Stunden eine Vertiefung, später wieder Aufhellung der Farbe ein. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Um Aufschluß über die Bindungsverhältnisse des Ammoniums im Ultramarin zu erhalten, wurde Ammoniumultramarin thermisch zersetzt und das entwickelte Gasgemisch untersucht. Diese Untersuchung ergab, daß außer Ammoniak und Wasserdampf kein anderes Gas abgespalten wird, auch nicht Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff. Demnach ist zu vermuten, daß alles NH_4 - über Sauerstoff, nicht über Schwefel gebunden ist.

Bei trockenem Erhitzen von Ultramarinblau mit Ammoniumsalzen werden entsprechend ihrer Flüchtigkeit keine Ammoniumultramarine gebildet. Es findet lediglich eine Aufhellung der Farbe statt; diese wird z. B. bei Salmiak durch den bei seiner Dissoziation freiwerdenden, feuchten Chlorwasserstoff verursacht.

Der hohe NH_4 -Gehalt der Ammoniumultramarine macht sie zur Darstellung anderer Ultramarine geeignet; dies läßt sich in folgender Weise erreichen: Wenn man Ammoniumultramarin mit Kaliumnitrat oder anderen Alkalinitraten schmilzt, so wird Ammonnitrat gebildet, und eine entsprechende Menge Kalium müßte an Stelle von NH_4 - in das Ultramarin eintreten, da Ammonnitrat infolge Zerfalls in Stickoxydul und Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch vollständig verschwindet. Auf diese Weise sollte man leicht ein gemischtes Natrium-

¹⁾ Quarzquecksilberlampe.

Kalium-Ultramarin darstellen können. Dies gelingt aber nur, wenn man das Reaktionsgemisch bei 500° , nicht bei niedrigerer Temperatur, in den Ofen einsetzt, so daß vor dem Schmelzen des Nitrats kein größerer Verlust an NH_4^- eintreten kann. Bei kurzer Schmelzdauer (5 Minuten) erhält man dunkelblaue Körper; bei längerem Schmelzen werden sie mehr und mehr grünstichig. Nimmt man statt Alkalinitrat Nitrit zur Schmelze, so bekommt man auch bei mehrstündiger Schmelzdauer dunkelblaue Körper. Diese sind jedoch nicht näher untersucht worden, weil ihre Umsetzungen nicht übersichtlich genug verlaufen und außerdem eine bessere Methode zur Darstellung gemischter Alkaliultramarine aufgefunden wurde.

Man erhält nämlich weit bessere Ergebnisse bei der Umsetzung des Ammoniumultramarins mit wäßrigen Nitritlösungen. Während beim Erhitzen des Ammoniumultramarins mit den Lösungen anderer Alkalisalze ein Austausch stattfindet, der durch einen Gleichgewichtszustand begrenzt wird, muß die Umsetzung in der Lösung eines Nitrits eigentlich einen vollständigen Austausch von NH_4^- gegen die betreffenden anderen Metalle ergeben: Die durch Hydrolyse gebildeten $[\text{NH}_4]$ -Ionen reagieren mit den $[\text{NO}_2]$ -Ionen unter Stickstoffentwicklung, wodurch das Gleichgewicht dauernd im Sinne der gewünschten Substitution verschoben wird. Praktisch wird dies auch beim Behandeln mit siedender Lithiumnitrit-, Natriumnitrit-, Kaliumnitrit- und Silbernitrit-Lösung erreicht; hier wird NH_4 -Ion quantitativ gegen die Kationen der Lösung ausgetauscht. Dagegen bleiben die Umsetzungen mit Rubidiumnitrit-, Caesiumnitrit- und Calciumnitrit-Lösungen unvollständig. Wegen der größeren Volumen der Rubidium und Caesium-Ionen ist es erklärlich, daß diese aus räumlichen Gründen nicht alle verfügbaren Plätze im Gitter einnehmen können, die vorher von den kleineren NH_4 -Ionen besetzt waren.

Trägt man Ammoniumultramarin in siedende Silbernitritlösung ein, so tritt unter Aufperlen von Stickstoffbläschen sofort Grünfärbung, dann Braun- und schließlich Gelbbraunfärbung ein. Die Farbe dieses Silber-Natrium-Ultramarins ist von der des früher beschriebenen (S. 321) verschieden. Beim Schmelzen mit Jodnatrium gibt es gleichfalls ein blaues Ultramarin.

Durch Umsetzung von Ammoniumultramarin mit den entsprechenden Nitritlösungen sind folgende gemischte Ultramarine dargestellt worden:

| | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | S % | Me % | Na % | NH ₄ % | Farb. |
|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------|----------|---------|----------------------|-------|
| Ausgangs-NH ₄ -Ultr. | 39,2 | 34,0 | 6,5 | — | 3,85 | 6,65 | 14 na |
| „ K-Ultr. | 33,7 | 29,4 | 5,97 | 14,4 K | 2,32 | — | 14 la |
| „ Rb-Ultr. | 34,17 | 32,3 | 5,52 | 11,75 Rb | 3,06 | 1,65 | 14 ia |
| „ Cs-Ultr. | 34,6 | 30,5 | 5,71 | 11,72 Cs | 4,02 | — | 14 ia |
| „ Ag-Ultr. | 23,9 | 20,97 | 4,55 | 41,0 Ag | 0,65 | — | 4 pi |
| „ Ca-Ultr. | 35,9 | 31,8 | 6,55 | 2,7 Ca | 4,32 | 2,05 | 14 ic |

Hydrazinultramarin

Beim Behandeln von Ultramarinblau mit siedender Hydrazinsulfatlösung unter Zusatz von soviel Hydrazinhydrat, daß alkalische Reaktion eintritt und bei mehrfachem Erneuern dieser Lösung findet ein Austausch von Natrium gegen die Hydrazingruppe N₂H₅- statt. Bei fünfmaligem Wechsel der Lösung bekommt man ein blaues Ultramarin mit nur 0,81% N₂H₅. Die vollständige Analyse¹⁾ dieses Körpers, der einen beträchtlichen Mindergehalt an Natrium gegenüber dem Ausgangsultramarin zeigt, läßt erkennen, daß auch hier — ebenso wie beim Ammoniumultramarin — ein N₂H₅-Verlust eintritt, wahrscheinlich durch Hydrolyse beim Auswaschen:

37,3% SiO₂, 33,4% Al₂O₃, 6,92% S, 10,55% Na, 0,81% N₂H₅.

Der Verlust von $15,2 - 10,55 = 4,65\%$ Na = $6,7\%$ N₂H₅ entspricht dem Hydrazingehalt eines anderen, im folgenden beschriebenen Körpers. Dieses Hydrazinultramarin mit einem Gehalt von 6,84% N₂H₅ wurde beim Erhitzen des Ammoniumultramarins in siedender, 10%iger Hydrazinhydratlösung erhalten, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war; darauf wurde filtriert und zur Entfernung des überschüssigen Hydrazinhydrats mit Alkohol ausgewaschen. Beim Auswaschen mit Wasser wird der Hydrazingehalt des Körpers durch Hydrolyse fortlaufend vermindert. Diese Umsetzung verläuft ähnlich wie die zuvor beschriebenen des Ammoniumultramarins mit Nitritlösung; auch hier wird das Gleichgewicht dauernd im Sinne der angestrebten Substitution verschoben, weil die ausgetauschte NH₄-Gruppe gasförmig in Form von Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch entweicht.

Die Farben der Hydrazinultramarine unterscheiden sich nicht von denen der Ausgangsultramarine.

¹⁾ Die Hydrazinbestimmung wurde qualitativ mit FEHLING'scher Lösung und der Benzalazinprobe vorgenommen. Die quantitative Hydrazinbestimmung ging so vor sich, daß das Hydrazinultramarin mit alkalischer Permanganatlösung zersetzt und der gebildete Stickstoff gemessen wurde [KOLTHOFF, Z. analyt. Chem. **66** (1928), 470].

Alkaliabbau von Ultramarinblau mit Chlor

Beim Erhitzen von Ultramarinblau im strömenden Chlor auf 400° ¹⁾ findet unter langsamer Entfärbung eine Alkalientziehung statt. Unterhalb von 400° ist die Wirkung des Chlors ungleichmäßig; bei 250° ist eine Veränderung der Ultramarinfarbe noch nicht zu bemerken. Zur Darstellung des „Chlorproduktes“ wurde Ultramarinblau bei 220° im Stickstoffstrom vorgetrocknet; es enthielt dann noch etwa die Hälfte seines Wassers, da die Wasserabspaltung erst oberhalb 400° vollständig ist. Absolut trockenes Ultramarinblau reagiert bei 400° überhaupt nicht mit Chlor.

Die rohen Chlorprodukte sehen gelb aus; sie enthalten viel Chlor adsorbiert, und zwar bei mehrstündiger Behandlung bis zu 13 Gew.-%. Das ausgewaschene Chlorprodukt sieht weiß, zuweilen etwas gelblich aus. Neben dem Alkaliabbau findet auch eine merkliche Entziehung von Aluminium statt. Bringt man das Chlorprodukt mit Wasser zusammen, so sind häufig wasserunlösliche, spezifisch leichte Zersetzungsprodukte in geringer Menge vorhanden, die man durch Abschlämmen leicht entfernen kann. Außerdem entsteht, wenn man das Chlorprodukt in Wasser einträgt, immer etwas freie Salzsäure, die zersetzend wirkt; deshalb müssen die fertig chlorierten Körper in Ammoniakwasser zunächst vom adsorbierten Chlor befreit werden, ehe man sie mit reinem Wasser auswäscht. In der Erzielung einheitlicher, farbloser Produkte mit möglichst geringem Natriumgehalt lag die experimentelle Schwierigkeit der Chlorierung. Oberhalb eines Natriumgehaltes von 1,5% Na zeigen diese Körper kristalline Struktur; ihr Röntgendiagramm zeigt die Interferenzen des Ultramaringitters. Beim Schmelzen mit Natriumnitrat nehmen die Chlorprodukte wieder reichlich Alkali auf und färben sich hierbei dunkelblau. Geht die Chlorierung so weit, daß der Alkaligehalt des Ultramarins unter 1,5% Na sinkt, dann tritt vollständige Zersetzung ein, und das Kristallgitter bricht zusammen. Es scheint, als ob dieser Mindestgehalt von 1,5% Natrium an besonders empfindlichen Stellen des Gitters angeordnet wäre. Bei einem Gehalt von über 3% Natrium färben sich die Chlorprodukte bereits beim trockenen Erhitzen von selbst hellblau. Es wurde deshalb versucht, Körper darzustellen, die nicht mehr allein, sondern nur bei Alkalizufuhr — z. B. in einer Schmelze mit Natriumnitrat

¹⁾ Unter gleichen Bedingungen greifen strömendes Chlorwasserstoffgas und Schwefeldioxyd, sowie strömender, überhitzter Wasserdampf Ultramarinblau nicht an, wenn dieses und die genannten Gase absolut trocken sind.

— sich blau färben. Die Röntgendiagramme dieser Körper mit 1,5—2,5% Natrium zeigen meistens die Interferenzen des Ultramariningitters, zuweilen aber auch Aufspaltungen einzelner Interferenzen oder noch andere Abweichungen. Dies läßt auf eine Änderung bzw. Auflösung des Gitters in diesem Grenzbereich der Alkalientziehung schließen. Das weiße Chlorprodukt hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem eingangs erwähnten weißen Körper, der durch erschöpfende Behandlung von Ultramarinblau mit Äthylenchlorhydrin erhalten wird¹⁾. Jedoch sind beide Körper wesentlich verschieden: Das Chlorprodukt ist kristallisiert (Ultramariningitter) und färbt sich in der Natriumnitratschmelze blau, ist also ein echtes Ultramarin, dagegen ist der weiße Äthylenchlorhydrinkörper amorph und gibt in der Natriumnitratschmelze ein gleichfalls amorphes, grünes Produkt; dieses läßt sich erst durch besondere, zusätzliche Behandlung, welche die Bildung des Ultramariningitters zur Folge hat, in ein echtes blaues Ultramarin überführen.

Beim Schmelzen des Chlorproduktes mit Natriumnitrat beobachtet man zunächst eine Grünfärbung, der sogleich die Blaufärbung folgt, ähnlich wie bei der technischen Ultramarinherstellung, nur daß bei dieser die Grünfärbung schnell und die folgende Blaufärbung erst nach langer Zeit auftritt.

Im folgenden sind die Analysen einiger Chlorprodukte angegeben. Der erste Körper (mit 7,5% Na) sah noch etwas grünlich aus und wurde schon beim trockenen Erhitzen blau; die drei anderen, farblosen Körper färbten sich erst in der Natriumnitratschmelze blau.

| | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | S % | Na % |
|---|-----------------------|-------------------------------------|--------|---------|
| 1 | 39,8 | 30,7 | 7,5 | 7,5 |
| 2 | 39,7 | 30,3 | 6,2 | 1,83 |
| 3 | 38,6 | 30,4 | 7,61 | 2,48 |
| 4 | 38,2 | 28,2 | 7,05 | 2,38 |

Auch der Schwefel wird beim Chlorieren etwas angegriffen; denn der Anteil an monosulfidischem Schwefel nimmt mit der Dauer der Chlorbehandlung ab: Der Reduktionsgrad fällt von 0,86 (Körper 1) auf 0,3 (Körper 4).

Wassergehalt der Ultramarine

Alle Ultramarine enthalten von der technischen Zubereitung her sorbiertes Wasser, dessen Gehalt 6-Gew.-% der Substanz und mehr

¹⁾ KURT LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, l. c.

betragen kann. Wir haben die Entwässerung unseres blauen Ausgangsultramarins im strömenden Stickstoff vorgenommen und dabei eine stetige Kurve erhalten. In nebenstehender Figur ist außerdem die Entwässerung des technischen Kaolins dargestellt, der zur Fabrikation unseres Ultramarinblaus verwendet war. Der zwischen 400° und 450° liegende Einsturz des Kaolingitters kommt im Verlauf der Kurve zum Ausdruck. Dagegen bleibt Ultramarinblau bezüglich seiner Farbe und seines Kristallgefüges auch nach der Wasserabgabe bis über 800° hinaus unverändert.

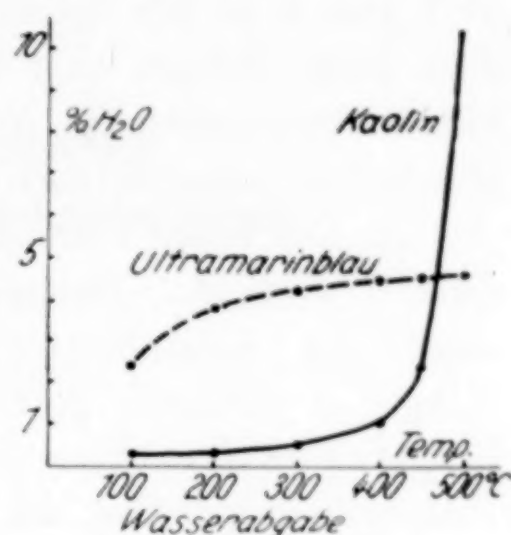


Fig. 3

Zusammenfassung

Ultramarinblau nimmt in den Schmelzen der Nitrates unabhängig von der Schmelztemperatur andere Alkalimetalle im Austausch gegen Natrium auf; die ausgetauschten Mengen sind für jedes Metall charakteristisch und von seinem Ionenvolumen abhängig.

Bei Einwirkung von siedender, ammoniakalischer Ammonchloridlösung auf Ultramarinblau erhält man ein blaues Ammonium-Natrium-Ultramarin, das die NH_4 -Gruppe leicht abgibt. Durch Umsetzung dieses Ammonium-Natrium-Ultramarins mit den Nitritlösungen anderer Metalle lassen sich leicht andere gemischte Ultramarine, z. B. ein blaues Calcium-Ammonium-Natrium-Ultramarin, herstellen.

Beim Erhitzen von Ammoniumultramarin mit Hydrazinhydratlösung erhält man unter Entweichen von Ammoniakgas ein blaues Hydrazin-Natrium-Ultramarin mit 6,8% Hydrazin.

Durch Einwirkung von strömendem Chlor bei 400° auf nicht ganz trockenes Ultramarinblau bekommt man durch Alkalientzug farblose Abbauprodukte, die schließlich ganz amorph und zersetzt sind. Bricht man die Chlorierung rechtzeitig ab, so erhält man ein fast alkalifreies, weißes Ultramarin, welches das Kristallgitter hat und beim Schmelzen mit Natriumnitrat wieder in blaues Ultramarin übergeht.

Die drei Körper:

1. weißes, alkalifreies, kristallisiertes Chlorprodukt,
2. weißer, alkalifreier, amorpher Äthylenchlorhydrinkörper,
3. grüngelber, amorpher Körper mit vollem Alkaligehalt¹⁾

¹⁾ Von Körper (2) und (3) war zu Beginn der Arbeit die Rede.

weichen bezüglich des Schwefel- und Alumosilikatanteils vom Ultramarinblau nicht wesentlich ab. Für die Ursache der blauen Farbe lassen sie folgende Schlüsse zu:

I. Der Schwefel allein kann nicht die Farbe verursachen; denn in 1 und 2 ist der Schwefelanteil wie im Ultramarinblau enthalten, aber beide Körper sind farblos. Aus demselben Grunde kann die blaue Ultramarinfarbe nicht darauf beruhen, daß der Schwefel im Molekül in verschiedenen Oxydationsstufen vorliegt.

II. Die blaue Ultramarinfarbe tritt nur auf, wenn das Kristallgitter¹⁾ vorliegt. Bisher ist kein blaues Ultramarin bekannt, das nicht das Kristallgitter besitzt. Andererseits ist der amorphe Körper 3 grüngelb gefärbt, obwohl er Schwefelanteil und Alkali besitzt wie das blaue Ultramarin. Erhitzt man den grüngelben Körper 3 längere Zeit auf 720°, so geht er in blaues Ultramarin über, und mit der blauen Farbe ist auch das Kristallgitter wieder gebildet.

Zusammenfassend ist zu sagen: Das Auftreten der blauen Ultramarinfarbe ist davon abhängig, daß sulfidischer Schwefel und Alkali in einem Kristallverband angeordnet sind, dessen Bauart durch das Ultramaringitter bestimmt ist.

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Berlin sprechen wir für die Überlassung von Mitteln und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Hochvakuumgeräten unseren ergebenen Dank aus.

¹⁾ F. M. JAEGER, l. c.

Berlin, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1934.

Die Kohlenstofflöslichkeit von Eisen-Chrom-Silizium-Legierungen

Von OTTO LUCAS und HANNS WENTRUP

Mit 4 Figuren im Text

Für die Herstellung niedriggekohlten Ferrochroms sind verschiedene Verfahren ausgearbeitet und im praktischen Gebrauch. Eines von ihnen arbeitet in der Weise, daß zunächst durch Reduktion von Chromeisenstein und Quarz im elektrischen Ofen ein Zwischenprodukt etwa folgender Zusammensetzung hergestellt wird: 40–60% Cr, 30–40% Si, 5–10% Fe, Rest C.

In diesem Zwischenprodukt werden dann in einem weiteren Arbeitsgang das Silizium und der Kohlenstoff durch Eintragen von Chromerz oxydiert und so aus ihm entfernt. Der Si-Gehalt des Endproduktes liegt unter 2%, der Kohlenstoff kann theoretisch vollkommen entfernt werden, praktisch stehen dem aber die erheblichen Kosten eines solchen Verfahrens entgegen. Man begnügt sich deshalb damit, den Kohlenstoff auf den Gehalt herunterzubringen, den der jeweilige Verwendungszweck des Ferrochroms bedingt.

Die im folgenden gekennzeichneten Untersuchungen haben den Zweck, die Abhängigkeit der Lösungsfähigkeit des Vorproduktes für Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt festzustellen.

Zu den Versuchen wurde ein Kohlewiderstandsofen verwendet. Die Schmelzen wurden in einem Kohletiegel unter einer Decke aus Petrolkoks solange bei bestimmter Temperatur flüssig gehalten, bis sie sich an Kohlenstoff abgesättigt hatten, und dann in eine Kupferkokille vergossen. Durch dies Verfahren, das schon H. HANEMANN¹⁾ und R. RUER und J. BIREN mit Erfolg verwandt hatten, wurde jegliche Veränderung der Schmelzzusammensetzung während der Abkühlung und Erstarrung unterbunden. Die Verwendung einer Saug-

¹⁾ H. HANEMANN, Stahl u. Eisen **31** (1931), 333; R. RUER u. J. BIREN, Z. anorg. u. allg. Chem. **113** (1920), 98.

kokille nach K. SCHICHEL und E. PIWOWARSKY¹⁾ verbot sich wegen der hohen Schmelztemperaturen des Materials. Das Schmelzgewicht betrug 35 g. Die Temperaturen wurden optisch mit einem Pyrometer nach HOLBORN-KURLBAUM gemessen, nachdem durch Vergleichsversuche festgestellt war, daß der Ofen vollkommen schwarz strahlte. Die größten bei den Vorversuchen festgestellten Abweichungen zwischen Pyrometer und geeichtem Pt-Pt-Rh-Thermoelement betrugen $\pm 7^{\circ}\text{C}$. Die Temperaturschwankungen während der Haltezeiten lagen in den Grenzen von $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

In den Schmelzen wurde Chrom durch Titration mittels Ferrosulfat-Kaliumpermanganat, Silizium durch Abrauchen mit Flußsäure nach Aufschluß der Einwaage in Natriumsuperoxyd-Natrium-Kaliumcarbonat-Schmelzen bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt wurde durch Verbrennung im Sauerstoffstrom gewichtsanalytisch festgestellt. Die Verbrennungstemperatur mußte dabei auf 1200°C erhöht werden. Die Einwaage wurde reichlich mit Bleisuperoxyd und bei eisenarmen Proben noch mit Armcoeisenfeilspänen vermischt, um ein vollständiges Aufschmelzen zu erreichen. Die angegebenen Werte stellen die Mittel aus 3—4 Bestimmungen dar.

Als Ausgangsstoffe wurden folgende Materialien verwendet:

Chrommetall, geschmolzen, Marke „Thermit“ von TH. GOLDSCHMIDT, Essen.

Analyse: 98,35% Cr; 0,1% C; 0,42% Si; 0,13% Mn; 1,12% (Fe + Al).

Armcoeisen mit 0,013% C; 0,017% Mn; 0,005% Si; 0,005% P und 0,025% S.

Silizium, metallisch, unbekannter Herkunft, mit 97% Si, Rest Fe.

Petrolkoks der Firma Siemens-Plania-Werke, Berlin-Lichtenberg.

Zur Erleichterung des Einschmelzens der Legierungen wurden außerdem zwei im Kohletiegel unter Verwendung obengenannter Metalle erschmolzene Vorlegierungen verwendet:

Vorlegierung I, bei $1950\text{--}2000^{\circ}\text{C}$ erschmolzen:

77,5% Cr; 19,7% Si; 2,41% C

Vorlegierung II, bei über 2000°C erschmolzen:

57,6% Cr; 41,5% Si; 0,74% C.

¹⁾ E. PIWOWARSKY, Arch. Eis. 3 (1929/30), 139.

Die hergestellten Schmelzen, die verwertet worden sind, sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

| Schmelze Nr. | Temp. in °C | % Cr | % Si | % C | Haltezeit in Min. | Bemerkungen |
|-----------------|----------------|------|------|-------|----------------------|-----------------|
| 10 | 1550 | 80 | 0 | 9,71 | 30 | |
| 6 | 1625 | 80,4 | 0 | 9,28 | 25 | |
| 9 | 1700 | 80,2 | 0 | 9,16 | 25 | |
| 42 | 1700 | 60 | 0 | 9,64 | 25 | für Schmelze 9 |
| 11 | 1550 | 60,4 | 0 | 9,38 | 25 | |
| 7 | 1625 | 61,0 | 0 | 9,32 | 25 | |
| 12 | 1700 | 60,9 | 0 | 10,01 | 25 | |
| 17 | 1550 | 39,6 | 0 | 8,39 | 25 | |
| 8 | 1625 | 38,7 | 0 | 8,82 | 25 | |
| 16 | 1700 | 39,2 | 0 | 8,75 | 25 | |
| 38 | 1550 | 80 | 10 | 7,26 | 25 | |
| 41 | 1550 | 79,5 | 10,8 | 6,65 | 25 | für Schmelze 38 |
| 36 | 1625 | 80 | 10 | 6,93 | 25 | |
| 32 | 1700 | 78,9 | 10,9 | 6,75 | 25 | |
| 25 | 1550 | 60 | 10 | 5,41 | 25 | |
| 13 | 1625 | 59,6 | 10,5 | 8,07 | 25 | |
| 24 | 1700 | 59,4 | 9,8 | 5,72 | 25 | |
| 22 | 1550 | 40 | 10 | 4,78 | 25 | |
| 18 | 1625 | 42,3 | 11,6 | 5,29 | 25 | |
| 21 | 1700 | 41,1 | 10,3 | 4,89 | 25 | |
| 34 | 1625 | 75,9 | 19,2 | 4,51 | 25 | |
| 23 | 1700 | 75,5 | 18,9 | 4,17 | 25 | |
| 35 | 1550 | 59,7 | 21,1 | 3,43 | 25 | |
| 31 | 1625 | 60 | 20 | 3,47 | 28 | |
| 26 | 1700 | 60,7 | 19,5 | 3,38 | 25 | |
| 30 | 1550 | 40 | 20 | 3,39 | 25 | |
| 43 | 1550 | 40 | 20 | 3,04 | 25 | für Schmelze 30 |
| 29 | 1625 | 41,4 | 19,8 | 2,86 | 30 | |
| 28 | 1700 | 41,4 | 19,2 | 3,18 | 30 | |
| 46 | 1800 | 37,8 | 20,7 | 3,55 | 30 | |
| 33 | 1700 | 40,1 | 30,7 | 1,94 | 25 | |
| 47 | 1800 | 41,8 | 28,0 | 2,38 | 30 | |
| 48 | 1800 | 43,1 | 28,9 | 2,19 | 30 | |
| 49 | 1800 | 43,1 | 38,8 | 1,10 | 30 | |
| 44 | 1800 | 44,2 | 41,5 | 0,93 | 25 | |

Die Ergebnisse sind in den Fig. 1—4 dargestellt. Aus ihnen geht hervor, daß die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstofflöslichkeit nicht sehr stark ist. Sie beträgt etwa 0,3% für 100°. Ferner ist zu ersehen, daß der Kohlenstoffgehalt mit wachsendem Chromgehalt steigt, daß jedoch der Si-Zusatz diese Steigerung vollkommen ausgleicht und darüber hinaus den C-Gehalt stark drückt. Die stärkste Verminderung kann man bei 1700° mit einer Legierung aus 40% Cr und 30% Si erreichen. Ein höherer Si-Gehalt ist wegen der damit

verbundenen Schmelzpunkterhöhung erst bei einer Arbeitstemperatur von 1800°C möglich. Er führt zu einer Verminderung des C-Gehaltes

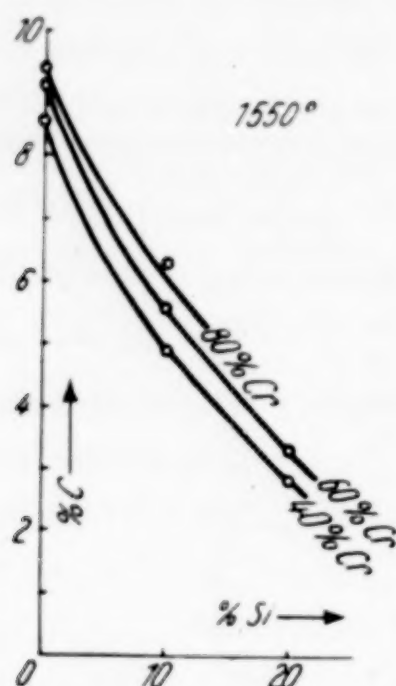


Fig. 1. C-Gehalt in Abhängigkeit vom Si-Gehalt, 1550°C



Fig. 2. C-Gehalt in Abhängigkeit vom Si-Gehalt, 1625°C

unter 1% C. Man kann daraus ersehen, daß bei weiterer Steigerung der Arbeitstemperatur noch erheblich niedrigere C-Gehalte erreicht

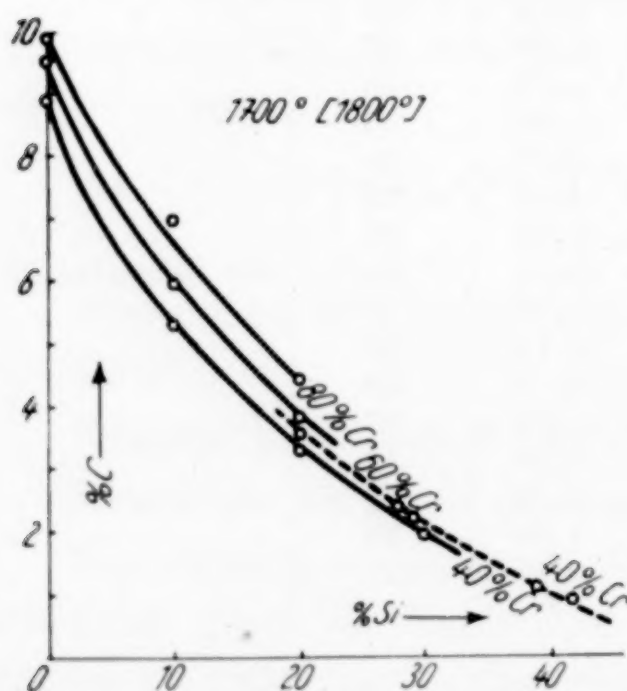


Fig. 3. C-Gehalt in Abhängigkeit vom Si-Gehalt, 1700° (1800°) C

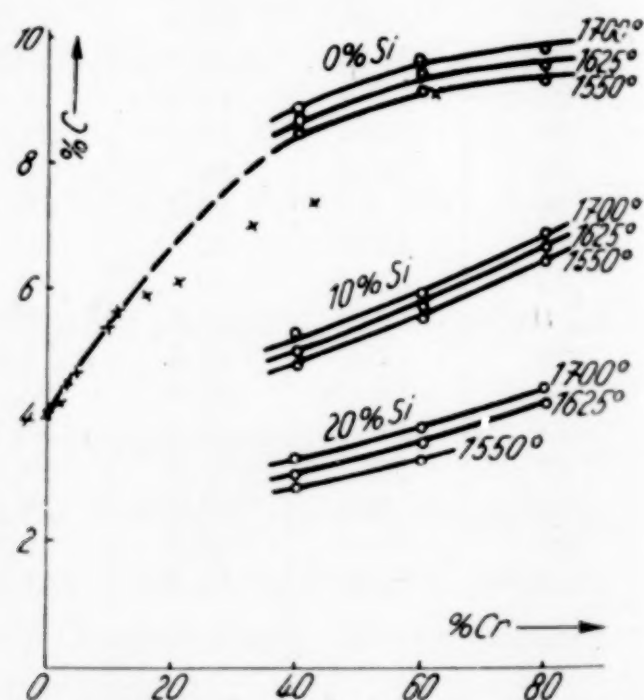


Fig. 4. C-Gehalt in Abhängigkeit vom Cr-Gehalt für verschiedene Si-Gehalte und Temperaturen

werden können. Der Si-Gehalt übersteigt dann allerdings schon den Chromgehalt.

In Fig. 4 sind die Ergebnisse der Arbeit mit den bei A. COUTAGNE, La Fabrication des Ferro-Alliages, von GOERENS und STADELER

veröffentlichten Werten über die Kohlenstofflöslichkeit reiner Eisen-Chrom-Schmelzen bei 1600° zusammengestellt. Während bei 62% Cr eine Übereinstimmung festzustellen ist, weichen diese Werte bei niedrigeren Cr-Gehalten stark von den Werten der Verfasser ab. Erst unterhalb 15% Cr lassen sich die Werte wieder in die extrapolierte Kurve eingliedern.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der „HELMHOLTZ-Gesellschaft zur Förderung der physikalisch-technischen Forschung e. V.“ durchgeführt, der auch an dieser Stelle besonders gedankt sei.

Berlin, *Eisenhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule, den 19. Juni 1934.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1934.

Über den Mechanismus der eutektischen Kristallisation

Von A. A. BOTSCHWAR

Mit 5 Figuren im Text

Der Vorgang der eutektischen Kristallisation wurde mehrfach an durchsichtigen Stoffen verfolgt¹⁾.

Auf Grund dieser Beobachtungen ist anzunehmen, daß bei größeren Kristallisationsgeschwindigkeiten die Enden der beiden Kristallfadenarten des Eutektikums in einer Front liegen und mit gleicher, oder fast gleicher Geschwindigkeit in der Flüssigkeit fortschreiten.

Während meiner Untersuchungen über die K.G. der binären Schmelzen gelang es mir, ein paar Stoffe zu finden, die man ihrer Färbung nach voneinander unterscheiden kann und die ein Eutektikum bei 26° bilden. Man kann daher die Kristallisation der Mischungen

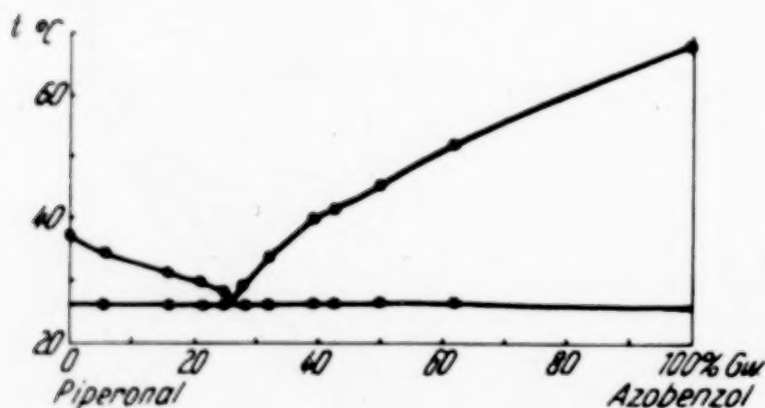


Fig. 1

dieser beiden Stoffe in Abhängigkeit von der Unterkühlung, also die K.G., mikroskopisch verfolgen.

Die eine Komponente des untersuchten Systems ist Azobenzol (gelb - rot, Schmelzpunkt 68° C, K.G._{max} 600 MM/Min.) und die andere Piperonal (farblos, Schmelzpunkt 37° C, K.G._{max} 3,7 MM/Min.). Die beiden Stoffe bilden ein Eutektikum bei 26° und bei 26,0%₀ Gewicht des Azobenzols (vgl. Fig. 1).

Während der Abkühlung, je nach der Größe der Unterkühlung, waren folgende Erscheinungen zu beobachten:

1. Bei den Unterkühlungen von 0—6°, also bei Temperaturen von 26—20°, bildet sich kein gewöhnliches eutektisches Gefüge.

¹⁾ G. TAMMANN u. A. A. BOTSCHWAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 27; EFREMOW, Mitt. des Polytechnikums St. Petersburg **1912**, 391 (russ.).

Nach längerem Stehen bei diesen Temperaturen entstehen in der eutektischen Flüssigkeit die einzelnen Kristalle der beiden Stoffe, welche langsam wachsen und sich endlich berühren. Auch nach dem Berühren wachsen die beiden Kristallarten scheinbar unabhängig voneinander, bis die gesamte Flüssigkeit verschwindet. Im Augenblick des Annäherns der beiden Kristallarten konnte man eine merkliche



Fig. 2 $\times 10$
Grobkörniges Eutektikum

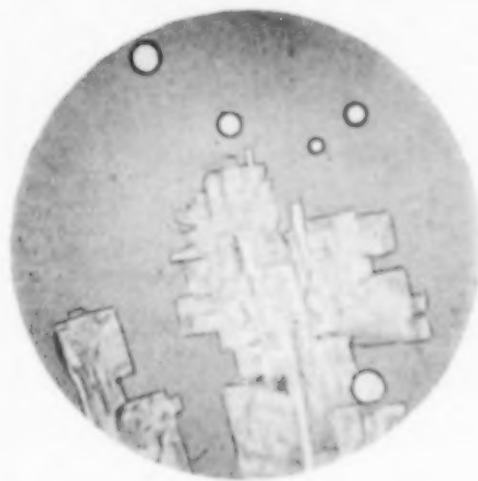


Fig. 3 $\times 30$
Eutektische Pseudokristalle

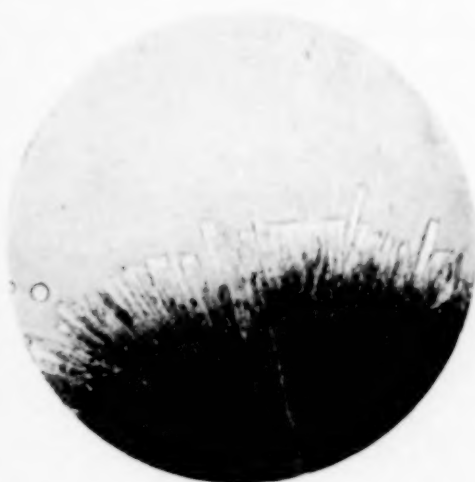


Fig. 4 $\times 30$
Zackige Grenze eines Sphärolithen

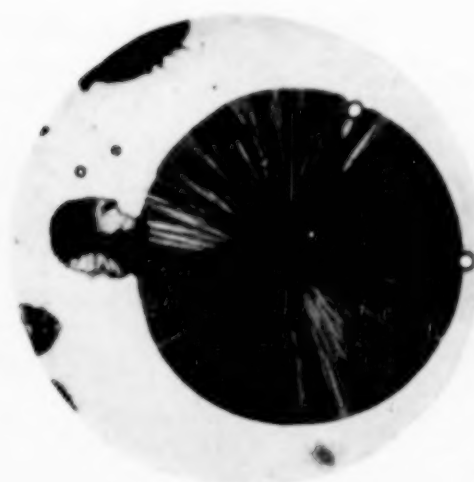


Fig. 5 $\times 30$
Eutektische Sphärolithe

Beschleunigung des Fortschreitens des Kristalls des Azobenzols beobachten. Diese Beschleunigung des Fortschreitens des Kristalls des Azobenzols ist um so größer, je niedriger die Temperatur ist. Das endgültige Gefüge, welches bei kleinen Unterkühlungen entsteht, erinnert an das Gefüge des Schriftgranits und anderer Tiefengesteine, wie es aus Fig. 2 ersichtlich ist. In der Figur ist das Azobenzol dunkel und Piperonal heller.

2. Auch bei größeren Unterkühlungen ($6-12^{\circ}$) lassen sich in der langsam abgekühlten Flüssigkeit einzelne Kristalle der beiden

Kristallarten unterscheiden. Während des Annäherns der beiden Kristallarten wird die Beschleunigung des Fortschreitens des Azobenzols viel ausgeprägter als bei höheren Temperaturen. Solange in der Flüssigkeit nur einzelne getrennte Kristalle einer oder der beiden Phasen schwimmen, beginnt die eigentlich eutektische Kristallisation nicht. Also übt die Anwesenheit der getrennten primären Kristalle keine impfende Wirkung auf die eutektische Kristallisation aus.

Im Augenblick des Impfens mit beiden Kristallarten beginnt ihr Eutektikum zu kristallisieren.

In diesem Temperaturgebiet bildet sich das Eutektikum in Form schön ausgebildeter, scheinbar einheitlicher Kristalle (vgl. Fig. 3), die bei wachsender Unterkühlung in Sphärolithe übergehen (vgl. Fig. 4).

Man erkennt, daß die eutektische Kristallisation vom Piperonal geführt wird, welches den Azobenzol-Kristallen vorausseilt. Das ist auch daraus zu sehen, daß an der Grenze des fortschreitenden Eutektikums die Flüssigkeit eine ausgeprägtere gelbe Tönung annimmt, also reicher an Azobenzol wird.

3. Bei noch größeren Unterkühlungen verändert sich die Gestalt des wachsenden Eutektikums. Man sieht typische Sphärolithe, deren zackige Grenzen mit wachsender Unterkühlung glatter werden, und die schließlich wie regelmäßige Kugeln aussehen (Fig. 5).

Moskau, *Institut für Nichteisenmetalle, September 1934.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1934.